Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaf...

Ankündigung.

Die Klassiker der exakten Wissenschaften umfassen ihrem Namen gemäss die rationellen Naturwissenschaften, von der Mathematik bis zur Physiologie und enthalten Abhandlungen aus den Gebieten der Mathematik, Astronomie, Physik, Chemie (einschliesslich Krystallkunde) und Physiologie.

Die allgemeine Redaktion führt **Dr. W. Ostwald,** o. Professor an der Universität Leipzig; die einzelnen Ausgaben werden durch hervorragende Vertreter der betreffenden Wissenschaften besorgt.





H. Bruns. Mit 2 Taf. (171 S.) *M* 3.—.

- 8. **A. Avogadro** u. **Ampère,** Abhandlungen zur Molekulartheorie. (1811 u. 1814.) Mit 3 Taf. Herausg. v. W. Ostwald. (50 S.) *M* 1.20.
- 9. **H. Hess,** Thermochemische Untersuchungen. (1839—1842.) Herausg. v. W. Ostwald. (102 S.) *M* 1.60.
- 10. **F. Neumann,** D. mathem. Gesetze d. inducirten elektrischen Ströme. (1845.) Herausg. v. C. Neumann. (96 S.) *M* 1.50.
- 11. **Galileo Galilei,** Unterredungen u. mathematische Demonstrationen über zwei neue Wissenszweige etc. (1638.) 1. Tag mit 13 u. 2. Tag mit 26 Fig. im Text. Aus d. Italien. übers. u. herausg. v. A. v. Oettingen. (142 S.) *M* 3.—.
- 12. **I. Kant,** Theorie d. Himmels. (1755.) Herausg. v. H. Ebert. (101 S.) *M* 1.50.
- 13. **Coulomb,** 4 Abhandlgen über d. Elektricität u. d. Magnetismus. (1785-1786.) Übers. u. herausg. v. W. König. Mit 14 Textf. S.) *M* 1.80.

Fortsetzung auf der dritten Seite des Umschlages.

Abriss eines Lehrganges
der
THEORETISCHEN CHEMIE

vorgetragen

an der K. Universität Genua

von

PROF. S. CANNIZZARO.

(1858)

Uebersetzt von

Dr. Arthur Miolati
aus Mantua.

Herausgegeben

von

Lothar Meyer.

LEIPZIG
VERLAG VON WILHELM ENGELMANN
1891.

Briefliche Mittheilung[1]

von Prof. Stanislaus Cannizzaro[2] an Prof. S. de Luca.

Meiner Ansicht nach haben die in den letzten Jahren gemachten Fortschritte der Wissenschaft die Hypothese von *Avogadro*, *Ampère* und *Dumas* über die gleichartige Beschaffenheit der Körper im Gaszustande bestätigt; d. h. die Annahme, dass gleiche Volumina derselben, mögen sie einfach oder zusammengesetzt sein, eine gleiche Anzahl von Molekeln enthalten, keineswegs aber eine gleiche Anzahl von Atomen, weil die Molekeln der verschiedenen Körper, oder die eines und desselben Körpers in dessen verschiedenen Zuständen aus einer ungleichen Anzahl von Atomen, sei es derselben oder verschiedener Art, bestehen können.

Um meine Schüler zu derselben Ueberzeugung zu führen, habe ich sie denselben Weg einschlagen lassen, auf welchem ich zu ihr gelangt bin, nämlich den der historischen Untersuchung der chemischen Theorien.

In meiner ersten Vorlesung begann ich damit, zu zeigen, wie aus der Betrachtung der physikalischen Eigenschaften der Gase und des *Gay-Lussac*'schen Gesetzes über das Verhältniss des Volumens der Verbindungen zu dem ihrer Bestandtheile jene Hypothese fast von selbst entsprungen ist, welche zuerst von *Avogadro* und kurz nachher von *Ampère* ausgesprochen wurde. Indem ich den Gedankengang dieser beiden Physiker ausführlich darlegte, bewies ich ferner, dass derselbe mit keiner bekannten Thatsache in Widerspruch steht; vorausgesetzt nur, dass man, wie sie es thaten, die Molekeln von den Atomen unterscheidet; und dass man die Kriterien, nach welchen man Zahl und Gewicht der ersteren vergleicht, nicht mit denjenigen verwechselt, welche zur Bestimmung der Gewichte der letzteren dienen; und endlich dass man das Vorurtheil ablegt, dass, während die Molekeln der zusammengesetzten Körper aus einer belie-

bigen Anzahl von Atomen bestehen könnten, die der verschiedenen Elemente alle entweder nur ein einziges Atom oder wenigstens alle eine und dieselbe Anzahl von Atomen enthalten müssten.

Das Ziel meiner zweiten Vorlesung war die Erforschung der Ursachen, warum die Hypothese *Avogadro*'s und *Ampère*'s nicht sofort von der Mehrheit der Chemiker angenommen wurde. Nach einer flüchtigen Auseinandersetzung der Arbeiten und Ansichten derjenigen, welche die Mengenverhältnisse der reagirenden Körper ohne Rücksicht auf ihre Volume im Gaszustande untersucht haben, verweile ich bei der Darlegung der Ansichten von *Berzelius*, unter deren Einfluss die obenerwähnte Hypothese von den Chemikern als mit den Thatsachen nicht in Uebereinstimmung befindlich angesehen wurde. Ich verfolge den Gedankengang, nach welchem *Berzelius* einerseits durch die elektrochemische Hypothese die dualistische Theorie von *Lavoisier* entwickelte und vervollständigte und andererseits, nachdem er die durch die Experimente *Wollaston*'s gestützte Theorie *Dalton*'s kennen gelernt, diese Theorie, indem er die Gesetze *Richter*'s verallgemeinerte und mit den Ergebnissen von *Proust* in Uebereinstimmung zu bringen versuchte, zur Richtschnur seiner späteren Untersuchungen nahm und mit seiner dualistischen elektrochemischen Theorie in Einklang brachte. Durch die Untersuchung des Ideengangs von *Berzelius* lasse ich nun klar und deutlich den Grund erblicken, warum er zur Annahme geführt wurde, dass die Atome, isolirt, wie er sie in den einfachen Körpern annahm, sich vereinigen, um die Atome einer Verbindung erster Ordnung zu bilden, und dass diese wiederum durch einfache Vereinigung Atome zweiter Ordnung bilden; ferner warum er, der nicht annehmen konnte, dass zwei Molekeln je zweier Körper, die nur eine einzige Verbindung geben, nicht zu einer einzigen, sondern zu zwei gleichartigen Molekeln sich umwandeln, der Hypothese von *Avogadro* und *Ampère* nicht zu folgen vermochte, welche in vielen Fällen zu dem eben angegebenen Schlusse führt.

Ich fahre dann fort zu zeigen, wie *Berzelius*, da er sich von seinen dualistischen Vorstellungen nicht lossagen konnte, jedoch die einfachen von *Gay-Lussac* entdeckten Volumverhältnisse zwischen den Bestandtheilen und der Verbindung im Gaszustande erklären wollte, dazu kam, eine von der *Avogadro*'s und *Ampère*'s ganz verschiedene Hypothese aufzustellen, nämlich, dass gleiche Volume einfacher Körper im Gaszustande gleich viel Atome enthielten, welche unverändert zu Verbindungen sich

vereinigten; wie er dann später, nachdem die Dampfdichte vieler einfachen Körper bestimmt worden war, genöthigt wurde, diese Hypothese dahin einzuschränken, dass nur diejenigen einfachen Körper, welche permanente Gase sind, diesem Gesetze gehorchten; wie er endlich, da er nicht einmal glaubte, dass die zusammengesetzten Atome gleicher Ordnung im Gaszustande und unter denselben Bedingungen in gleicher Entfernung von einander sich befänden, zu der Annahme geführt wurde, dass in den Molekeln der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure die gleiche Menge Wasserstoff wie in denen des Wassers und des Schwefelwasserstoffes enthalten wäre, obwohl das verschiedene Verhalten dieser Verbindungen die Schlussfolgerungen der Hypothese von *Avogadro* und *Ampère* bestätigte.

Am Schluss dieser Vorlesung beweise ich, dass es nur der Unterscheidung der Atome von den Molekeln bedurfte, um alle von *Berzelius* gekannten Beobachtungsergebnisse in Uebereinstimmung zu bringen, ohne dass man zu der Annahme einer verschiedenen Constitution der permanenten und der verdichtbaren, der einfachen und der zusammengesetzten Gase seine Zuflucht zu nehmen brauchte, welche in Widerspruch stände mit den physikalischen Eigenschaften aller elastischen Flüssigkeiten.

In meiner dritten Vorlesung bespreche ich die verschiedenen Arbeiten der Physiker über die gasförmigen Körper und zeige, wie alle neuen Untersuchungen von *Gay-Lussac* bis zu *Clausius* die Hypothese von *Avogadro* und *Ampère* bestätigen, dass die Abstände der Theilchen im Gaszustande weder von ihrer Natur, noch von ihrer Masse, noch von der Zahl der in ihnen enthaltenen Atome abhängen, sondern nur von der Temperatur, in welcher sie sich befinden, und von dem Drucke, den sie auszuhalten haben.

In der vierten Vorlesung fasse ich die von *Berzelius* aufgestellten chemischen Theorien zusammen; ich untersuche dann ausführlicher, wie *Dumas*, der zu der Anschauung *Ampère*'s hinneigte, die mit organischen Stoffen beschäftigten Chemiker gewöhnte, dessen Lehre zur Moleculargewichtsbestimmung der Verbindungen zu benutzen, und aus welchen Gründen er die Anwendung dieser Theorie auf halbem Wege wieder aufgegeben hat. Darauf zeige ich, wie in Folge dessen zwei verschiedene Methoden, die eine von *Berzelius*, die andere von *Ampère* und *Dumas*, zur Bestimmung der Formeln in der anorganischen und organischen Chemie im Gebrauch waren, bis zu *Laurent* und

Gerhardt, welche die beiden Theile der Wissenschaft in Uebereinstimmung zu bringen versuchten. Ich erkläre weiter, wie die von *Gerhardt*, *Williamson*, *Hofmann*, *Würtz*, *Berthelot*, *Frankland* etc. über die Constitution der organischen Verbindungen gemachten Entdeckungen *Avogadro*'s und *Ampère*'s Hypothese bestätigen, und wie jener Theil der *Gerhardt*'schen Theorie, welcher den Thatsachen besser entspricht als frühere und deren Zusammenhang besser ausdrückt, nur eine Verallgemeinerung der *Ampère*'schen Theorie ist, nämlich die vollständige Durchführung der schon von *Dumas* begonnenen Anwendung derselben.

Ich bemerke aber, dass *Gerhardt* der Theorie, welche ihm so fruchtbare Ergebnisse geliefert hatte, selbst nicht immer treu blieb, da er annahm, dass gleiche Gasvolume nicht immer, sondern nur meistens gleich viel Molekeln enthielten.

Darauf beweise ich, wie er von einem dem *Berzelius*'schen entgegengesetzten Vorurtheile sich oft hinreissen liess, die Thatsachen zu verdrehen; denn während *Berzelius* nicht annahm, dass die Molekeln einfacher Körper in dem Augenblicke der Vereinigung sich spalten sollten, meinte *Gerhardt*, dass die Molekeln aller Elemente bei chemischen Umsetzungen theilbar seien. Dieses Vorurtheil zwang ihn anzunehmen, dass die Molekel des Quecksilbers und aller anderen Metalle aus zwei Atomen bestehe, wie die des Wasserstoffes, und dass folglich die Verbindungen aller Metalle dem gleichen Typus angehörten, wie die des Wasserstoffes. Dieser Irrthum besteht noch immer bei den Chemikern und hat sie verhindert, unter den Metallen zweiatomige[3]) den neulich von *Würtz* in der organischen Chemie entdeckten ganz analoge Radicale aufzufinden.

Aus der historischen Prüfung der chemischen Theorien, sowie aus den Untersuchungen der Physiker ziehe ich den Schluss, dass, um alle Zweige der Chemie in Uebereinstimmung zu bringen, die Theorie von *Avogadro* und *Ampère* nothwendig in ihrem vollen Umfange zur Bestimmung des Gewichtes und der Zahl der Molekeln Anwendung finden muss; ich stelle mir demnach die Aufgabe, zu zeigen, dass die aus ihr zu ziehenden Schlussfolgerungen stets mit allen bis jetzt entdeckten physikalischen und chemischen Gesetzen übereinstimmen.

In meiner fünften Vorlesung beginne ich die Hypothese von *Avogadro* und *Ampère* zur Bestimmung der Moleculargewichte zu benutzen, auch ohne dass deren Zusammensetzung bekannt zu sein braucht.



Der obengenannten Hypothese gemäss sind die Moleculargewichte der Dampfdichte der betreffenden Körper proportional. Damit die Dichten der Dämpfe die Moleculargewichte ausdrücken, ist es zweckmässiger, sie alle mit der Dichte eines einfachen als Einheit angenommenen Gases zu vergleichen, als mit dem Gewichte einer Mischung zweier Gase, wie es die Luft ist.

Da der Wasserstoff das leichteste Gas ist, so könnte man denselben zur Einheit der Dampfdichten nehmen, welche dann die Molekulargewichte ausdrücken würden, das Gewicht der Wasserstoffmolekel = 1 gesetzt.

Ich ziehe es jedoch vor, als gemeinsame Einheit der Gewichte der Molekeln und ihrer Bruchtheile nicht das Gewicht einer ganzen Wasserstoffmolekel, sondern das einer halben anzunehmen; somit beziehe ich die Dampfdichten der verschiedenen Körper auf die des Wasserstoffs, diese = 2 gesetzt. Es genügt dann, die auf Luft = 1 bezogenen Dampfdichten mit 14,438 zu multipliciren, um sie in die auf Wasserstoff = 1 bezogenen zu verwandeln, und mit 28,87, um die auf die = 2 gesetzte Dichte des Wasserstoffs bezogenen zu erhalten.

Ich stelle die diese Gewichte darstellenden beiden Zahlenreihen zusammen, wie folgt:

Namen der Körper	Dichten oder Gewichte eines Volums, dasjenige des Wasserstoffs = 1 gesetzt, oder die auf das als Einheit angenommene Gewicht einer ganzen Wasserstoffmolekel bezogenen Molekulargewichte	Dichten, bezogen auf diejenige des Wasserstoffs = 2 oder die auf das als Einheit gesetzte Gewicht einer halben Wasserstoffmolekel bezogenen Molekulargewichte
Wasserstoff	1	2
gewöhnl. Sauerstoff	16	32
elektrisirter »	64	128
Schwefel unter 1000°	96	192
» über 1000° *)	32	64
Chlor	35,5	71
Brom	80	160
Arsen	150	300
Quecksilber	100	200
Wasser	9	18
Salzsäure	18,25	36,50 **)
Essigsäure	30	60

*) Meiner Meinung nach bedarf diese von *Bineau* ausgeführte Bestimmung einer Bestätigung.

**) Die Werthe der Dichten sind nur angenäherte; man gelangt zu einer grösseren Genauigkeit, wenn man sie mit den aus den chemischen Daten hervorgehenden in Einklang bringt.

Wenn man die Dampfdichten auf den Wasserstoff = 1 und die Molekulargewichte auf dasjenige einer halben Molekel Wasserstoff beziehen wollte, so könnte man sagen, dass alle Molekulargewichte durch das Gewicht von zwei Volumen ausgedrückt würden.

Ich aber ziehe es der Einfachheit wegen vor, die Dampfdichten mit der des Wasserstoffs = 2 zu vergleichen, so dass alle Molekulargewichte durch die Gewichte eines Volumens dargestellt werden.

Durch die wenigen in dieser Tafel enthaltenen Beispiele beweise ich, dass der nämliche Körper in seinen allotropischen Zuständen verschiedene Molekulargewichte haben kann; darf aber nicht verschweigen, dass die Versuchszahlen, auf welche diese Annahme sich stützt, noch einer neuen Bestätigung bedürfen.

Ich stelle die Sache so dar, als ob man das Studium der verschiedenen Körper mit der Bestimmung der Molekulargewichte oder der Dampfdichten derselben begonnen habe, ohne sich darum zu bekümmern, ob sie einfach oder zusammengesetzt seien.

Nachher schreiten wir zur Untersuchung der Zusammensetzung dieser Molekeln. Wenn der Körper unzersetzbar ist, so muss man schliessen, dass dessen Molekel ihrem ganzen Gewichte nach nur aus einerlei Stoff bestehe. Ist der Körper zusammengesetzt, so macht man die Elementaranalyse desselben und bestimmt damit die unveränderlichen Gewichtsverhältnisse seiner Bestandtheile; dann theilt man das Molekulargewicht in den relativen Gewichten der Componenten proportionale Theile und bekommt dadurch die in der Molekel der Verbindung enthaltenen Mengen der Elemente, auf dieselbe Einheit bezogen, durch welche alle Molekulargewichte ausgedrückt werden. Nach dieser Methode stelle ich folgende Tafel zusammen:



Namen der Körper	Gewicht eines Volums, oder Molekulargewicht auf das Gewicht einer halben Wasserstoffmolekel = 1 bezogen	Gewichte der Bestandtheile eines Volums oder einer Molekel, sämmtlich auf das Gewicht einer halben Wasserstoffmolekel = 1 bezogen					
Wasserstoff	2	2	Wasserstoff				
gewöhnlicher Sauerstoff	32	32	Sauerstoff				
elektrisirter »	128	128	»				
Schwefel unter 1000°	192	192	Schwefel				
» über 1000° (?)	64	64	»				
Phosphor	124	124	Phosphor				
Chlor	71	71	Chlor				
Brom	160	160	Brom				
Jod	254	254	Jod				
Stickstoff	28	28	Stickstoff				
Arsen	300	300	Arsen				
Quecksilber	200	200	Quecksilber				
Chlorwasserstoff	36,5	35,5	Chlor	1	Wasserstoff		
Bromwasserstoff	81	80	Brom	1	»		
Jodwasserstoff	128	127	Jod	1	»		
Wasser	18	16	Sauerstoff	2	»		
Ammoniak	17	14	Stickstoff	3	»		
Arsenwasserstoff	78	75	Arsen	3	»		
Phosphorwasserstoff	35	32	Phosphor	3	»		
Calomel	235,5	35,5	Chlor	200	Quecksilber		
Sublimat	271	71	»	200	»		
Arsenchlorür	181,5	106,5	»	75	Arsen		
Phosphorchlorür	138,5	106,5	»	32	Phosphor		
Eisenchlorür	325	213	»	112	Eisen		
Stickstoffoxydul	44	16	Sauerstoff	28	Stickstoff		
Stickstoffoxyd	30	16	»	14	»		
Kohlenoxyd	28	16	»	12	Kohlenstoff		
Kohlensäure	44	32	»	12	»		
Aethylen	28	4	Wasserstoff	24	»		
Propylen	42	6	»	36	»		
Essigsäure	60	4	»	32	Sauerst.	24	Kohlenst.
Wasserfreie Essigsäure*)	102	6	»	48	»	48	»
Alkohol	46	6	»	16	»	24	»
Aether	74	10	»	16	»	48	»

Die in der vorstehenden Tafel verzeichneten Zahlen sind mit einander vergleichbar, weil sie sich auf die gleiche Einheit beziehen. Um das meinen Schülern ins Gedächtniss einzuprägen, wende ich einen sehr einfachen Kunstgriff an, indem ich ihnen sage: »Stellen Sie sich vor, man könne beweisen, dass

*) Essigsäureanhydrid. L. M.

eine halbe Wasserstoffmolekel ein Milliontel Milligramm wiege; dann werden alle Zahlen der vorstehenden Tafel concrete Zahlen, indem sie die absoluten Gewichte der Molekeln und deren Bestandtheile durch Milliontel Milligramme ausdrücken. Dasselbe würde natürlich geschehen, wenn die gemeinsame Einheit einen anderen concreten Werth hätte.« Somit lasse ich sie sich einen klaren Begriff von der Vergleichbarkeit der in Rede stehenden Zahlen bilden, welchen concreten Werth auch immer die gemeinsame Einheit haben möge. Nachdem dieser Kunstgriff seinem Zwecke gedient hat, beeile ich mich, ihn zu beseitigen, indem ich sogleich hinzufüge, dass es uns in der That unmöglich ist, den absoluten Werth dieser Einheit zu bestimmen. Die so erhaltenen Begriffe aber bleiben im Gedächtnisse meiner Schüler ganz bestimmt und klar haften, gleichviel welch eine mathematische Bildung sie auch haben mögen. Dabei verfahre ich beinahe so wie die Ingenieure, welche die Holzgerüste zu den Brückenbauten niederreissen, sobald diese sich selbst zu tragen vermögen. Aber da wirst Du mir vielleicht einwenden: War es denn der Mühe und des Aufwandes von Zeit und Tinte werth, mir diesen gewöhnlichen Kunstgriff mitzutheilen? Dagegen muss ich Dir sagen, dass ich mich bei dieser Sache aufgehalten habe, weil ich dieses pädagogische Mittel, das bei meinen Schülern sehr erfolgreich gewesen ist, lieb gewonnen habe; deswegen erlaube ich mir auch, es allen zu empfehlen, welche, wie ich, an Zahlenvergleichungen nicht gewohnte junge Leute in Chemie zu unterrichten haben.

Nachdem man die Schüler mit dem Werthe der in der vorstehenden Tafel verzeichneten Zahlen vertraut gemacht hat, kann man sie leicht dazu anleiten, das aus deren Vergleichung sich ergebende Gesetz zu entdecken. »Vergleichen Sie, sage ich ihnen, die verschiedenen Mengen eines und desselben Elementes, die entweder in der Molekel des freien Körpers oder denen seiner Verbindungen enthalten sind, mit einander, so wird Ihnen folgendes Gesetz in die Augen springen: Die in den verschiedenen Molekeln enthaltenen wechselnden Mengen eines und desselben Elements sind sämmtlich ganze Multipla einer gleichen Grösse, welche, da sie immer ungetheilt in die Verbindungen eintritt, mit Recht als Atom bezeichnet wird.«

In der That enthält:

eine Molekel	freien Wasserstoffs	2	Th.	Wasserstoff	=	2 × 1
»	» Chlorwasserstoff	1	»	»	=	1 × 1
»	» Bromwasserstoff	1	»	»	=	1 × 1
»	» Jodwasserstoff	1	»	»	=	1 × 1
»	» Blausäure	1	»	»	=	1 × 1
»	» Wasser	2	»	»	=	2 × 1
»	» Schwefelwasserstoff	2	»	»	=	2 × 1
»	» Ameisensäure	2	»	»	=	2 × 1
»	» Ammoniak	3	»	»	=	3 × 1
»	» Phosphorwasserstoff	3	»	»	=	3 × 1
»	» Essigsäure	4	»	»	=	4 × 1
»	» Aethylen	4	»	»	=	4 × 1
»	» Alkohol	6	»	»	=	6 × 1
»	» Aether	10	»	»	=	10 × 1

Es folgt daraus, dass alle in den verschiedenen Molekeln enthaltenen Wasserstoffmengen ganze Multipla der in der Salzsäuremolekel enthaltenen sind, was die Annahme der letzteren als gemeinsamer Einheit der Atome und der Molekeln rechtfertigt. Das Wasserstoffatom ist zwei Mal in der Molekel des freien Wasserstoffs enthalten.

Auf dieselbe Art und Weise beweist man, dass alle Mengen Chlor in den verschiedenen Molekeln ganze Multipla der in der Salzsäuremolekel enthaltenen Menge, d. h. von 35,5, sind, und dass die verschiedenen Mengen Sauerstoff ebenfalls Multipla sind von derjenigen des Wassers d. h. von 16, welche Menge dann die Hälfte derjenigen der Sauerstoffmolekel und ein Achtel der des elektrisirten Sauerstoffes (des Ozones) ist.

In der That enthält:

eine Molekel	freien Sauerstoffs	32	Th.	Sauerstoff	=	2 × 16
»	» Ozon	128	»	»	=	8 × 16
»	» Wasser	16	»	»	=	1 × 16
»	» Aether	16	»	»	=	1 × 16
»	» Essigsäure	32	»	»	=	2 × 16
»	» freies Chlor	71	»	Chlor	=	2 × 35,5
»	» Salzsäure	35,5	»	»	=	1 × 35,5
»	» Sublimat	71	»	»	=	2 × 35,5
»	» Arsenchlorid	106,5	»	»	=	3 × 35,5
»	» Zinnchlorid	142	»	»	=	4 × 35,5

Also findet man auf diese Weise die kleinste Menge eines jeden Elements, die stets als Ganzes in die sie enthaltenden Molekeln eintritt und welcher man mit Recht den Namen eines Atomes giebt. Um also das Atomgewicht eines jeden Elements zu bestimmen, ist es vor allem nöthig, die Molekulargewichte und die Zusammensetzung aller oder der meisten Verbindungen desselben zu kennen.

Wenn jemandem die zur Bestimmung der Molekulargewichte führende Methode zu hypothetisch erscheinen sollte, so möge er die Zusammensetzung gleicher Volume der Körper im Gaszustande und unter gleichen Bedingungen mit einander vergleichen, und folgendes Gesetz wird ihm nicht entgehen können: Alle verschiedenen Mengen eines und desselben Elements, welche in gleichen Volumen, sei es des freien Körpers oder seiner Verbindungen, enthalten sind, sind alle ganze Multipla einer und derselben Grösse; d. h. jedes Element hat einen besonderen numerischen Werth, durch welchen man mit Hülfe ganzer Coefficienten die Gewichtszusammensetzung gleicher Volume der verschiedenen Verbindungen dieses Elements ausdrücken kann. Da sich nun alle chemischen Reactionen zwischen gleichen Volumen oder ganzen Multiplen derselben vollziehen, so kann man durch diese numerischen Werthe und ganze Coefficienten alle chemischen Reactionen darstellen. Das wie oben ausgesprochene Gesetz ist ein unmittelbarer Ausdruck der Thatsachen; aber wer möchte nicht durch dieses Gesetz zu der Annahme geführt werden, dass die Gewichte gleicher Volumina die Molekulargewichte darstellen, selbst wenn auch andere Beweise fehlen sollten? Deshalb ersetze ich lieber in dem Gesetze das Wort Volum durch den Ausdruck Molekel. Das gereicht meinem Unterrichte zum Vortheile; denn wenn die Dampfdichten sich nicht bestimmen lassen, macht man sich andere Mittel zu nutze, um die Molekulargewichte der Verbindungen herzuleiten. Mein ganzer Lehrplan geht darauf hinaus, die Genauigkeit dieser Methoden zu zeigen, indem ich beweise, dass dieselben, wenn man sie neben einander anwenden kann, zu den nämlichen Ergebnissen führen wie die Dampfdichtebestimmung.

Das oben ausgesprochene Gesetz, von mir Atomgesetz benannt, begreift das der multiplen Proportionen und das der einfachen Volumverhältnisse in sich, was ich ausführlich in meiner Vorlesung beweise. Alsdann ist es mir sehr leicht zu erklären, wie man durch die Bezeichnung der verschiedenen Atomgewichte

der Elemente mit Symbolen die Zusammensetzung sowohl ihrer Molekeln wie die ihrer Verbindungen durch Formeln ausdrücken kann. Dann verwende ich einige Zeit darauf, dass meine Zuhörer sich mit der Ersetzung des Gasvolums durch das Molekulargewicht vertraut machen; denn das erstere drückt unmittelbar die Thatsache aus und das letztere erklärt sie. Ueberhaupt lasse ich mir es angelegen sein, den Unterschied zwischen Atom und Molekel ihnen ins Gedächtniss einzuprägen. Man kann in der That das Atomgewicht eines Elements kennen, ohne das Molekulargewicht desselben zu kennen, wie es z. B. bei dem Kohlenstoff der Fall ist. Da eine grosse Zahl von Verbindungen dieses Körpers flüchtig ist, so lassen sich deren Molekulargewichte und ihre Zusammensetzung vergleichen, und man findet so, dass alle in denselben enthaltenen Kohlenstoffmengen ganze Vielfache von 12 sind, welche Grösse daher das Atomgewicht des Kohlenstoffs ist, das man mit C bezeichnet. Da wir aber die Dampfdichte des freien Kohlenstoffs nicht bestimmen können, so haben wir kein Mittel, sein Molekulargewicht kennen zu lernen; folglich können wir nicht wissen, wie viel Atome in seiner Molekel enthalten sind. Mit der Analogie vermögen wir uns hier nicht zu helfen, weil wir beobachten, dass die Molekeln der ähnlichsten Körper (wie Schwefel und Sauerstoff), ja selbst die eines und desselben Körpers in dessen allotropen Zuständen aus einer verschiedenen Anzahl Atome bestehen. Es ist auch kein Anhaltspunkt vorhanden, die Dampfdichte des Kohlenstoffs vorauszusagen; das Einzige, was wir sagen können, ist, dass sie entweder 12 oder ein ganzes Vielfaches von 12 (nach meinem Zahlensystem) ist. Die in verschiedenen Lehrbüchern der Chemie als theoretische Dampfdichte des Kohlenstoffs angegebene Zahl ist ganz willkürlich und für chemische Rechnungen auch ganz unnütz. Sie ist werthlos für die Berechnung und Bestätigung der Molekulargewichte der verschiedenen Kohlenstoffverbindungen, weil man die Molekulargewichte aller obigen Verbindungen kennen kann, ohne von demjenigen des Kohlenstoffs selbst etwas zu wissen; sie ist auch unnütz zur Bestimmung des Atomgewichtes des Kohlenstoffs, weil man dieses aus der Vergleichung der Zusammensetzung einer gewissen Anzahl Verbindungen ableiten kann, so dass die Kenntniss des Molekulargewichtes dieses Elements kaum noch eine Angabe mehr darbieten würde, ausser denen, welche zur Lösung des Problems schon hinreichen. Davon wird sich jeder leicht überzeugen, der die Zahlen der aus den Dichten hergeleiteten Molekulargewichte

und der in denselben enthaltenen Bestandtheile in folgender Weise niederschreibt:

Name der Kohlenstoffverbindungen	Molekulargewichte auf das Wasserstoffatom bezogen	Gewichte der Bestandtheile bezogen auf das zur Einheit genommene Gewicht des Wasserstoffatoms	Formel wenn gesetzt wird: H = 1 C = 12 O = 16 S = 32
Kohlenoxyd	28	12 Kohlenstoff 16 Sauerstoff	CO
Kohlensäure	44	12 » 32 »	CO^2
Schwefelkohlenstoff	76	12 » 64 Schwefel	CS^2
Sumpfgas	16	12 » 4 Wasserstoff	CH^4
Aethylen	28	24 » 4 »	C^2H^4
Propylen	42	36 » 6 »	C^3H^6
Aether	74	48 » 10 Wasserst. 16 Sauerst.	$C^4H^{10}O$
u. s. w.		u. s. w.	

In die Reihe der Molekeln der Kohlenstoffverbindungen könnte man auch die Kohlenstoffmolekel eintragen, wenn deren Gewicht bekannt wäre; aber daraus würde man keinen grösseren Vortheil ziehen, als wenn man irgend eine andere Verbindung in das Verzeichniss aufnehmen würde; denn es würde nur noch einmal bestätigen, dass die Kohlenstoffmenge in jedweder Kohlenstoff enthaltenden Molekel 12 oder $n \times 12 = C^n$ ist, wo n eine ganze Zahl bedeutet.

Nun gehe ich zur Erörterung der Frage über, ob es angemessener ist, die Zusammensetzung einer Molekel als Function der Molekeln ihrer Bestandtheile oder, wie ich es begonnen habe zu thun, beide durch jene constanten Grössen auszudrücken, welche immer nach ganzen Zahlen in die einen wie in die anderen eintreten, nämlich durch die Atome. Ist es z. B. besser in der Formel auszudrücken, dass eine Molekel Salzsäure das Gewicht einer halben Molekel Wasserstoff, und einer halben Molekel Chlor, oder dass sie je ein Atom beider Elemente enthält, wenn man zugleich darauf hinweist, dass die Molekeln dieser beiden Körper im freien Zustande aus je zwei Atomen bestehen?

Falls man die mit den Symbolen der Molekeln der einfachen Körper geschriebenen Formeln annehmen wollte, so würden viele Coëfficienten dieser Symbole gebrochene Zahlen sein, und die Formel einer Verbindung würde unmittelbar das wechselseitige Verhältniss der Volume der Componenten und der Verbindung im Gaszustande ausdrücken. Eine solche Schreibweise ist von *Dumas* in seiner klassischen Abhandlung: Sur quelques

points de la Théorie atomique (Annales de Chimie et de Physique, Tom. 33. 1826) vorgeschlagen worden.

Zur Erörterung dieser Frage gebe ich den Molekeln der Elemente andere Zeichen, als die für die Darstellung der Atome benutzten, und stelle die mit den einen und den anderen gebildeten Formeln neben einander.

Atome und Molekeln	Symbole. der Molekeln der Elemente und mit diesen geschriebene Formeln		Symbole der Atome der Elemente und mit diesen geschriebene Formeln		Zahlenwerthe ihrer Gewichte
Wasserstoffatom	$\mathfrak{H}_{\frac{1}{2}}$	=	H	=	1
Wasserstoffmolekel	$\mathfrak{H}$	=	H^2	=	2
Sauerstoffatom	$\mathfrak{O}_{\frac{1}{2}} = \mathfrak{O}\mathfrak{z}_{\frac{1}{8}}$	=	O	=	16
Molekel des gewöhnl. Sauerstoffs	$\mathfrak{O}$	=	O^2	=	32
» » elektris. » (Ozon)	$\mathfrak{O}\mathfrak{z}$	=	O^8	=	128
Schwefelatom	$\mathfrak{S}_{\frac{1}{2}} = \mathfrak{S}\mathfrak{a}_{\frac{1}{6}}$	=	S	=	32
Schwefelmolekel über 1000° (*Bineau*)	$\mathfrak{S}$	=	S^2	=	64
» unter 1000°	$\mathfrak{S}\mathfrak{a}$	=	S^6	=	192
Wassermolekel	$\mathfrak{H}\mathfrak{O}_{\frac{1}{2}} = \mathfrak{H}\mathfrak{O}\mathfrak{z}_{\frac{1}{8}}$	=	H^2O	=	18
Schwefelwasserstoffmolekel	$\mathfrak{H}\mathfrak{S}_{\frac{1}{2}} = \mathfrak{H}\mathfrak{S}\mathfrak{a}_{\frac{1}{6}}$	=	H^2S	=	34

Diese wenigen Beispiele genügen schon zum Nachweise der Uebelstände, welche in den Formeln zum Vorschein kommen, die die Zusammensetzung der Molekeln der Verbindungen in ihrer Abhängigkeit von der der ganzen Molekeln der Componenten darstellen. Diese Uebelstände lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Es ist nicht möglich, das Molekulargewicht vieler einfachen Körper aufzufinden, deren Dampfdichte nicht bestimmbar ist.

2. Wenn der Sauerstoff und der Schwefel in ihren allotropen Zuständen wirklich verschiedene Dampfdichten, folglich auch verschiedene Molekulargewichte haben, so hätten deren Verbindungen zwei oder mehrere Formeln, je nachdem man die Quantitäten der Bestandtheile auf die Molekeln des einen oder des anderen allotropen Zustandes bezöge.

3. Da die Molekeln analoger Körper (z. B. des Schwefels und des Sauerstoffs) aus einer verschiedenen Anzahl Atome bestehen, so würden die Formeln entsprechender Verbindungen einander unähnlich werden. Wenn man dagegen die Zusammen-

setzung der Molekeln durch die Atome ausdrückt, so findet man, dass die analogen Körper gleich viele Atome in ihren Molekeln enthalten.

Freilich kann man aus den mit den Symbolen der Molekulargewichte, also gleicher Raumtheile geschriebenen Formeln unmittelbar die Volumverhältnisse der Bestandtheile und der Verbindungen ablesen; aber diese Verhältnisse werden auch durch die atomistischen Formeln ausgedrückt. Hierzu genügt es, sich nur zu erinnern, dass das durch ein Symbol ausgedrückte Atom die ganze Molekel des freien Stoffes ist oder nur einen Bruchtheil derselben bedeutet, kurz, es genügt, die atomistische Formel der freien Molekel zu kennen. So braucht man z. B. nur zu wissen, dass das Sauerstoffatom O die Hälfte der Sauerstoff- und ein Achtel der Ozonmolekel ist, um sofort zu erkennen, dass das Gewicht des Sauerstoffatoms durch die Hälfte des Volums des freien Sauerstoffs oder durch ein Achtel von dem des Ozons dargestellt wird. Es ist im Ganzen leicht, die Schüler daran zu gewöhnen, die Atomgewichte entweder durch ein ganzes Volum oder einen Bruchtheil desselben dargestellt zu sehen; je nachdem das Atom der ganzen Molekel oder nur einem Bruchtheile desselben gleich ist. In diesem Formelsysteme drücken dieselben Formeln, welche die Gewichte und die Zusammensetzung der Molekeln, sowohl der einfachen wie der zusammengesetzten Körper darstellen, auch die Gewichte und die Zusammensetzung gleicher Gasvolumina unter gleichen Bedingungen aus. Das Atom eines jeden Elements wird durch diejenige Menge desselben dargestellt, welche stets als Ganzes in gleiche Volume sowohl des einfachen Körpers wie seiner Verbindungen eintritt; diese Menge kann entweder die ganze in einem Volum des freien Körpers enthaltene sein oder einen einfachen Bruchtheil derselben darstellen.

Auf diesen Grundsatz der Atomtheorie gestützt, beginne ich in der darauf folgenden sechsten Vorlesung, die Zusammensetzung der Chloride, Bromide und Jodide zu untersuchen. Da die meisten derselben flüchtig und deren Gasdichten bekannt sind, so kann über das angenäherte Gewicht ihrer Molekeln und folglich auch über die darin enthaltenen Chlor-, Brom- und Jodmengen kein Zweifel bestehen. Da diese letzteren alle ganze Vielfache der in der Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure enthaltenen Chlor-, Brom- und Jodgewichte, d. h. der Gewichte halber Molekeln sind, so kann über die Atomgewichte dieser Elemente kein Zweifel bestehen, und ebensowenig über die Zahl

der Atome, welche in den nach Gewicht und Zusammensetzung bekannten Molekeln ihrer Verbindungen enthalten sind.

Allerdings entsteht manchmal die Schwierigkeit zu entscheiden, ob die Menge des anderen mit einem dieser Salzbildner in einer Molekel verbundenen Elements 1, 2, 3 oder *n* Atome beträgt. Dies zu entscheiden, muss man die Zusammensetzung aller übrigen dasselbe Element enthaltenden Molekeln mit einander vergleichen und dasjenige Gewicht des Elementes ermitteln, das stets ungetheilt in die Verbindungen eintritt. Wenn man die Dampfdichte der anderen Verbindungen dieses Elements, dessen Atomgewicht zu bestimmen ist, nicht ermitteln kann, so muss man zu anderen Hülfsmitteln seine Zuflucht nehmen, um die Molekulargewichte kennen zu lernen und aus diesen das Atomgewicht des Elements abzuleiten. Folgendes dient nun dazu, meinen Schülern die Methode der Anwendung solcher Hülfsmittel zur Bestätigung der Bestimmung der Atomgewichte und der Zusammensetzung der Molekeln zu lehren. Zunächst lege ich folgende Tafel einiger Chloride, Bromide und Jodide vor, deren Dampfdichte bekannt ist, und schreibe ihre Formeln auf, indem ich mir vorbehalte, später den angenommenen Werth der Atomgewichte einiger in den Verbindungen vorkommender Elemente zu rechtfertigen. Dabei unterlasse ich nicht, noch einmal die Aufmerksamkeit darauf zu lenken, dass die Atomgewichte des Wasserstoffs, des Chlors, des Broms, des Jods alle dem Gewichte halber Molekeln gleich sind, d. h. dass sie durch das Gewicht eines halben Volums dargestellt werden, was ich in folgender Tafel zeige:

	Symbole	Gewichte
Gewicht des Wasserstoffatoms oder der halben Molekel, durch das Gewicht eines halben Volums dargestellt.	H	1
Gewicht des Chloratoms oder der halben Molekel, durch das Gewicht eines halben Volums dargestellt.	Cl	35,5
Gewicht des Bromatoms oder der halben Molekel, durch das Gewicht eines halben Volums dargestellt.	Br	80
Gewicht des Jodatoms oder der halben Molekel, durch das Gewicht eines halben Volums dargestellt.	J	127

Auf Grund dieser Daten folgt hier die Zusammensetzung einiger Verbindungen der Salzbilder.

Namen der Chloride	Gewichte gleicher Gasvolumina unter den gleichen Bedingungen, auf das Gewicht eines halben Volums Wasserstoff = 1 bezogen, oder Molekulargewichte auf das Atomgewicht des Wasserstoffs = 1 bezogen	Zusammensetzung gleicher Gasvolumina unter den gleichen Bedingungen, oder Molekularzusammensetzung, wenn die Gewichte der Componenten alle auf das zur Einheit genommene Gewicht des Wasserstoffatoms bezogen werden, d. h. auf die gemeinsame Einheit der Atom- und der Molekulargewichte	Formeln, welche die Zusammensetzung der Molekeln und gleicher Gasvolumina unter den gleichen Bedingungen darstellen
Freies Chlor	71	71 Chlor	Cl^2
Salzsäure	36,5	35,5 » , 1 Wasserstoff	HCl
Quecksilberchlorür (Calomel)	235,5	35,5 » , 200 Quecksilber	$HgCl$
Quecksilberchlorid (Sublimat)	271	71 » , 200 »	$HgCl^2$
Aethylchlorid	64,5	35,5 » , 5 Wasserstoff, 24 Kohlenstoff	C^2H^5Cl
Acetylchlorid	78,5	35,5 » , 3 Wasserstoff, 24 Kohlenst., 16 Sauerst	CH^3COCl
Aethylenchlorid	99	71 Chlor, 4 Wasserstoff, 24 Kohlenstoff	$C^2H^4Cl^2$
Arsenchlorür	181,5	106,5 » , 75 Arsen	$AsCl^3$
Phosphorchlorür	138,5	106,5 » , 32 Phosphor	$PhCl^3$
Borchlorid	117,5	106,5 » , 11 Bor	$BoCl^3$
Zinntetrachlorid	259,6	142 » , 117,6 Zinn	$SnCl^4$
Titanchlorid	198	142 » , 56 Titan	$TiCl^4$
Siliciumchlorid	170	142 » , 28 Silicium	$SiCl^4$
Zirkonchlorid	231	142 » , 89 Zirkon	$ZrCl^4$
Aluminiumchlorid	267	213 » , 54 Aluminium	Al^2Cl^6
Eisenchlorid	325	213 » , 112 Eisen	Fe^2Cl^6
Chromchlorid	319	213 » , 106 Chrom	Cr^2Cl^6

Dabei betrachte ich die Zusammensetzung der beiden Chloride und Jodide des Quecksilbers. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Molekel des Calomels die gleiche Menge Chlor enthält, wie die der Salzsäure, und dass das Quecksilberchlorid zweimal soviel enthält, während die Quecksilbermengen in beiden gleich sind. Die von einigen Chemikern ausgesprochene Vermuthung, dass die Chlormenge der beiden Chloride gleich und dagegen die Quecksilbermengen verschieden seien, ist nicht begründet. Nach der Bestimmung der Dampfdichten beider Chloride und nach der Bemerkung, dass gleiche Volume derselben gleiche Mengen Quecksilber enthalten und dass im Calomeldampfe eben so viel Chlor wie in einem gleichen Volume Chlorwasserstoff, in demjenigen des Sublimats hingegen doppelt so viel enthalten ist,

lässt sich die relative Molekularzusammensetzung dieser beiden Chloride nicht mehr in Zweifel ziehen. Dasselbe gilt von den beiden Jodiden. Die unveränderliche Menge Quecksilber, welche in den verschiedenen Molekeln dieser Verbindungen vorkommt, wird durch die Zahl 200 dargestellt. Entspricht sie nun einem oder mehreren Atomen? Nach der Erfahrung, dass in den genannten Verbindungen die gleiche Quantität Quecksilber mit einem oder zwei Atomen Chlor resp. Jod verbunden ist, möchte man schon glauben, dass dies die Menge sei, welche in alle Quecksilber enthaltenden Molekeln immer ungetheilt eintritt, also das Atom; mithin wird Hg = 200.

Um das zu bestätigen, müsste man die verschiedenen Quecksilbermengen mit einander vergleichen, die in den Molekeln aller seiner Verbindungen, deren Gewicht und Zusammensetzung man mit Sicherheit kennt, enthalten sind. Wenige andere Quecksilberverbindungen, ausser den eben angegebenen, sind dazu dienlich; jedoch giebt es einige in der organischen Chemie, deren Formeln die Molekularzusammensetzung gut darstellen. In diesen Formeln findet man immer $Hg^2 = 200$, während die Chemiker Hg = 100 (wenn H = 1 ist) gesetzt haben. Das bestätigt, dass das Quecksilberatom gleich 200 und nicht 100 ist, da es keine Quecksilberverbindung giebt, deren Molekel weniger als diese Menge enthielte. Um dies zu bestätigen, benutze ich das Gesetz der specifischen Wärmen der einfachen und zusammengesetzten Körper.

Wir bezeichnen als die von den Atomen oder Molekeln aufgenommene Wärme das Product aus ihren Gewichten und ihren specifischen Wärmen. Da bei der Vergleichung der Wärmecapacität des Quecksilberatoms mit derjenigen des Jod- und des Bromatoms im gleichen physikalischen Zustande diese fast gleich gefunden werden, so wird damit die Richtigkeit des Verhältnisses des Atomgewichtes des Quecksilbers zu demjenigen eines jeden der beiden Halogene bestätigt und indirect auch das der Atomgewichte des Quecksilbers und des Wasserstoffs, deren specifische Wärmen nicht verglichen werden können. So bekommt man:

Namen der Körper	Atomgewichte	Specifische Wärmen oder die von der Gewichtseinheit gebrauchten Wärmemengen, um ihre Temperatur um 1° zu erhöhen	Producte aus den specifischen Wärmen und den Atomgewichten oder die von den Atomen zur Erwärmung um 1° verbrauchten Wärmemengen.
Festes Brom	80	0,08432	6,74560
Jod	127	0,05412	6,87324
FestesQuecksilber	200	0,03241	6,48200

Man beweist dasselbe, wenn man die specifischen Wärmen der verschiedenen Quecksilberverbindungen mit einander vergleicht. *Woestyn* und *Garnier* haben gezeigt, dass die Wärmecapacität der Atome durch den Verbindungszustand nicht beträchtlich geändert wird. Da nun dieselbe bei den einfachen Körpern beinahe gleich ist, so werden die Molekeln zur Temperaturerhöhung um 1° Wärmemengen brauchen, die der Zahl der in ihnen enthaltenen Atome proportional sind. Wenn Hg = 200 ist, d. h. wenn die Formeln der beiden Chloride und Jodide des Quecksilbers HgCl, HgJ, $HgCl_2$, HgJ_2 sind, so müssen die Molekeln der beiden ersteren doppelt so viel Wärme, und die der letzteren dreimal so viel brauchen als ein einziges Atom, wie man aus folgender Tabelle ersieht:

Formeln der Quecksilberverbindungen	Molekulargewichte derselben $= p$	Specifische Wärmen der Gewichtseinheit $= c$	Wärmecapacität der Molekeln $= p \times c$	Anzahl der Atome in den Molekeln $= n$	Wärmecapacität jedes Atomes $= \frac{p \times c}{n}$
HgCl	235,5	0,05205	12,257745	2	6,128872
HgJ	327	0,03949	12,91323	2	6,45661
$HgCl^2$	271	0,06889	18,66919	3	6,22306
HgJ^2	454	0,04197	19,05438	3	6,35146

200 Gewichtstheile Quecksilber brauchen also, sowohl im freien Zustande wie in Verbindungen, zu einer Temperaturerhöhung von 1° dieselbe Wärmemenge wie 127 Theile Jod, 80 Th. Brom, und gewiss auch wie 35,5 Th. Chlor und 1 Th. Wasserstoff, wenn man die specifischen Wärmen der letzteren unter den gleichen Bedingungen vergleichen könnte, wie es bei den anderen geschehen ist.

Aber die Atome des Wasserstoffs, des Jods und des Broms sind die Hälften der entsprechenden Molekeln; daraus ergiebt sich naturgemäss die Frage, ob auch 200 Gewichtstheile Quecksilber einer halben Molekel freien Quecksilbers entsprechen.

Man braucht nun nur die Tafel der Molekulargewichte anzusehen, um sogleich wahrzunehmen, dass, wenn für den Wasserstoff das Molekulargewicht 2 angenommen wird, dasjenige des Quecksilbers 200 ist, d. h. gleich seinem Atomgewichte. Mit anderen Worten: Ein Volum Dampf sowohl des Chlorüres oder Jodüres, als auch des Chlorides oder Jodides enthält ein gleiches Volum Quecksilberdampf; jede Molekel dieser Verbindungen enthält also eine ganze Molekel Quecksilber, welche, da sie immer ungetheilt in alle Molekeln eintritt, das Atom dieses Körpers ist. Dies wird durch die Beobachtung bestätigt, dass eine ganze Quecksilbermolekel, zur Erwärmung um 1°, die gleiche Wärmemenge erfordert, wie eine halbe Molekel Jod oder Brom. Ich glaube daher behaupten zu können, dass in den chemischen Umsetzungen eine ganze Quecksilbermolekel die gleiche Rolle spielt wie eine halbe Wasserstoffmolekel: diese beiden Grössen sind, wenigstens im Bereich der bis jetzt bekannten chemischen Umsetzungen, nicht weiter zerlegbar. Du siehst, dass ich hier die Frage umgehe, ob man später einmal dazu gelangen werde, diese Grösse zu zerlegen. Ich unterlasse aber nicht zu bemerken, dass alle diejenigen, welche die Theorie von *Avogadro* und *Ampère* ehrlich anwandten, zu dem nämlichen Ergebniss gelangt sind. Erst *Dumas* und dann *Gaudin* bemerkten, dass die Quecksilbermolekel, im Unterschied von derjenigen des Wasserstoffs, in die Verbindungen immer ganz eintrete. Daher nannte *Gaudin* die Quecksilbermolekel einatomig und die des Wasserstoffs zweiatomig. Ich jedoch muss den Gebrauch dieser Beiwörter in diesem sehr geeigneten Sinne vermeiden, weil sie heute, wie Du weisst, in einem ganz anderen Sinne gebraucht werden, nämlich um das verschiedene Sättigungsvermögen der Radikale zu bezeichnen.

Nachdem ich die Formeln der beiden Quecksilberchloride aufgestellt habe, vergleiche ich dieselben mit derjenigen der Salzsäure. Die atomistischen Formeln zeigen uns, dass die Constitution des Chlorürs derjenigen der Salzsäure ähnlich ist, wenn man nur die Anzahl der in den Molekeln beider enthaltenen Atome berücksichtigt; wenn man dagegen die Mengen der Bestandtheile mit den in ihren freien Molekeln enthaltenen vergleicht, so ergiebt sich ein Unterschied. Um dies klarzulegen, stelle ich die atomistischen Formeln der verschiedenen in Rede stehenden Molekeln mit den die Zeichen der ganzen Molekeln enthaltenden Formeln so zusammen. wie Du hierunter siehst.

	Symbole der Molekeln der einfachen Körper und die mit diesen geschriebenen Formeln ihrer Verbindungen; oder Symbole und Formeln, welche gleiche Gasvolumina darstellen		Symbole der Atome der einfachen Körper und die mit ihnen geschriebenen Formeln ihrer Verbindungen		Zahlen, welche die entsprechenden Gewichte ausdrücken
Wasserstoffatom	$\mathfrak{H}\frac{1}{2}$	=	H	=	1
Wasserstoffmolekel	$\mathfrak{H}$	=	H^2	=	2
Chloratom	$\mathfrak{Cl}\frac{1}{2}$	=	Cl	=	35,5
Chlormolekel	$\mathfrak{Cl}$	=	Cl^2	=	71
Bromatom	$\mathfrak{Br}\frac{1}{2}$	=	Br	=	80
Brommolekel	$\mathfrak{Br}$	=	Br^2	=	160
Jodatom	$\mathfrak{J}\frac{1}{2}$	=	J	=	127
Jodmolekel	$\mathfrak{J}$	=	J^2	=	254
Quecksilberatom	$\mathfrak{Hg}$	=	Hg	=	200
Quecksilbermolekel	$\mathfrak{Hg}$	=	Hg	=	200
Salzsäuremolekel	$\mathfrak{H}\frac{1}{2}\,\mathfrak{Cl}\frac{1}{2}$	=	H Cl	=	36,5
Bromwasserstoffsäuremol.	$\mathfrak{H}\frac{1}{2}\,\mathfrak{Br}\frac{1}{2}$	=	H Br	=	81
Jodwasserstoffsäuremol.	$\mathfrak{H}\frac{1}{2}\,\mathfrak{J}\frac{1}{2}$	=	HJ	=	128
Quecksilberchlorürmol.	$\mathfrak{Hg}\,\mathfrak{Cl}\frac{1}{2}$	=	Hg Cl	=	235,5
Quecksilberbromürmol.	$\mathfrak{Hg}\,\mathfrak{Br}\frac{1}{2}$	=	Hg Br	=	280
Quecksilberjodürmol.	$\mathfrak{Hg}\,\mathfrak{J}\frac{1}{2}$	=	Hg J	=	327
Quecksilberchloridmol.	$\mathfrak{Hg}\,\mathfrak{Cl}$	=	$Hg Cl^2$	=	271
Quecksilberbromidmol.	$\mathfrak{Hg}\,\mathfrak{Br}$	=	$Hg Br^2$	=	360
Quecksilberjodidmol.	$\mathfrak{Hg}\,\mathfrak{J}$	=	$Hg J^2$	=	454

Der Vergleich dieser Formeln erweist immer mehr den Vorzug, welcher den atomistischen Formeln eingeräumt werden muss. Sie zeigen auch sehr gut die Beziehungen der Gasvolumina zu einander. Man braucht sich nur zu erinnern, dass, während die Atome des Chlors, Broms, Jods und Wasserstoffs durch das Gewicht eines halben Volums dargestellt werden, das Quecksilberatom durch das eines ganzen Volums dargestellt wird.

Ich komme dann zur Betrachtung der zwei Kupferchloride. Ihre Analogie mit denen des Quecksilbers drängt uns zu der Annahme, dass sie eine ähnliche atomistische Zusammensetzung wie diese haben; aber dies können wir nicht unmittelbar durch die Bestimmung und Vergleichung der Gewichte und der Zusammensetzung ihrer Molekeln beweisen, weil wir die Dampfdichten dieser beiden Verbindungen nicht kennen.

Die specifische Wärme des Kupfers in freiem Zustande und in seinen Verbindungen bestätigt die aus der Analogie mit den Quecksilberchloriden hergeleitete atomistische Zusammensetzung dieser beiden Kupferchloride. In der That führt uns deren

Zusammensetzung zu der Annahme, dass ihnen die Formeln $Cu\,Cl$ und $Cu\,Cl_2$ zukommen, indem das mit Cu bezeichnete Atomgewicht des Kupfers gleich 63 ist, was man aus folgenden Verhältnissen ersehen kann:

	Verhältniss zwischen den Componenten durch Zahlen ausgedrückt, deren Summe = 100 ist	Verhältniss zwischen den Componenten durch die Atomgewichte ausgedrückt
Kupferchlorür	36,04 : 63,96 Chlor Kupfer	35,5 : 63 Cl Cu
Kupferchlorid	52,98 : 47,02 Chlor Kupfer	71 : 63 Cl^2 Cu

Nun giebt aber die Zahl 63, mit der specifischen Wärme des Kupfers multiplicirt, ein Product, welches demjenigen aus dem Atomgewichte des Jods oder des Quecksilbers mit deren respectiven specifischen Wärmen beinahe gleich ist. In der That haben wir

$$\underset{\text{Atomgewicht des Kupfers}}{63} \times \underset{\text{spec. Wärme des Kupfers}}{0{,}09515} = 6$$

Die gleiche Wärmemenge wird von 63 Theilen Kupfer in seinen Verbindungen zur Erwärmung um 1° erfordert.

Formeln der Kupferverbindungen	Deren Molekulargewichte $= p$	Specif. Wärmen der Gewichtseinheit $= c$	Specif. Wärmen der Molekeln $= p \times c$	Anzahl der Atome in den Molekeln $= n$	Wärmecapacität jedes Atoms $= \frac{p \times c}{n}$
Cu Cl	98,5	0,13827	13,619595	2	6,809797
Cu J	190	0,06869	14,0511	2	7,0255

Nun ergiebt sich die Frage, ob diese Kupfermenge, welche stets ungetheilt in den Verbindungen vorkommt und die Wärmecapacität aller Atome beibehält, eine ganze Molekel oder ein Bruchtheil derselben ist. Die Analogie der Kupferverbindungen mit denen des Quecksilbers möchte uns der Annahme geneigt machen, dass das Kupferatom eine ganze Molekel sei. Da man dies aber durch keinen anderen Versuch bestätigen kann, so ziehe ich vor zu gestehen, dass es kein Mittel giebt, das Molekulargewicht des freien Kupfers zu ermitteln, so lange sich die Dampfdichte dieses Körpers nicht bestimmen lässt.

Darauf gehe ich zur Untersuchung der Constitution der Chloride, Bromide und Jodide des Kaliums, Natriums, Lithiums und Silbers über. Ein jedes dieser Metalle bildet mit jedem Halogene nur eine einzige bestimmt charakterisirte Verbindung; aber von keiner dieser Verbindungen ist die Dampfdichte bekannt; es fehlt uns also die unmittelbare Möglichkeit zu ermitteln, ob in deren Molekeln 1, 2 oder mehrere Halogenatome enthalten sind. Aber ihre Analogie mit dem Quecksilberchlorür und dem Kupferchlorür, ferner die specifischen Wärmen der Metalle und ihrer Verbindungen lassen uns in den Molekeln jeder dieser Verbindungen ein Atom Metall und ein Atom Halogen annehmen. Nach dieser Annahme wäre das Atomgewicht des Kaliums K = 39, das des Natriums Na = 23, das des Silbers Ag = 108; diese Zahlen, mit den betreffenden specifischen Wärmen multiplicirt, ergeben dasselbe Product wie die Atomgewichte der früher besprochenen Stoffe.

Namen der Körper	Atomgewichte $= p$	Spec. Wärmen der Gewichtseinheit $= c$	Wärmecapacität der Atome $= p \times c$
Festes Brom	80	0,08432	6,74560
Jod	127	0,05412	6,87324
Festes Quecksilber	200	0,03241	6,48200
Kupfer	63	0,09515	6
Kalium	39	0,169556	6,612684
Natrium	23	0,2934	6,7482
Silber	108	0,05701	6,15708

Ueberdies bestätigen die specifischen Wärmen der Chloride, Bromide und Jodide dieser Metalle, dass ihre Molekeln eine gleiche Zahl Atome der beiden Elemente enthalten.

Formeln und Namen der Verbindungen		Molekulargewichte $= p$	Spec. Wärmen der Gewichtseinheit $= c$	Wärmecapacität der Molekeln $= p \times c$	Zahl der Atome in den Molekeln $= n$	Wärmecapacität jedes Atoms $= \frac{p \times c}{n}$
K Cl	Chlorkalium	74,5	0,17295	12,884775	2	6,442387
Na Cl	Chlornatrium	58,5	0,21401	12,519585	2	6,259792
Ag Cl	Chlorsilber	143,5	0,09109	13,071415	2	6,535707
K Br	Bromkalium	119	0,11321	13,47318	2	6,73659
Na Br	Bromnatrium	103	0,13842	14,25726	2	7,12863
Ag Br	Bromsilber	188	0,07391	13,89508	2	6,94754
K J	Jodkalium	166	0,08191	13,59706	2	6,79853
Na J	Jodnatrium	150	0,08684	13,0260	2	6,5130
Ag J	Jodsilber	235	0,06159	14,47365	2	7,23682



Sind nun die Atome des Kaliums, Natriums, Lithiums, Silbers gleich einer halben Molekel, wie das Atom des Wasserstoffs oder einer ganzen wie das Atom des Quecksilbers? Bei dem Fehlen der Dampfdichten dieser Elemente können wir diese Frage nicht unmittelbar lösen. Ich werde Dir aber unten einige Gründe vortragen, welche mich der Annahme geneigt machen, dass die Molekeln dieser Elemente aus zwei Atomen bestehen, wie die des Wasserstoffs.

Das Gold bildet mit jedem Halogene zwei Verbindungen. Nun zeige ich, dass das erste Chlorid dem Calomel entspricht, d. h. dass ihm die Formel AuCl zukommt. In der That entspricht das aus der Zusammensetzung des Monochlorids abgeleitete Atomgewicht des Goldes dem Gesetze der specifischen Wärmen, wie man aus Folgendem ersehen kann:

$$\underset{\text{Au}}{196{,}32} \times \underset{\text{sp. Wärme d. Goldes}}{0{,}03244} = 6{,}3696208$$

Nachher zeige ich, dass die ersten oder einzigen Chloride nachstehender Metalle eine dem Quecksilberchloride und Kupferchloride ähnliche Zusammensetzung haben, dass sie also auf jedes Metallatom zwei Atome Chlor enthalten.

Bei der Unkenntniss der Dampfdichten dieser ersten oder einzigen Chloride lässt sich zwar die in deren Molekeln befindliche Chlormenge nicht unmittelbar bestimmen; aber die specifische Wärme sowohl der freien Metalle als auch ihrer Verbindungen beweist das oben Gesagte. In der That, wenn ich die Mengen dieser verschiedenen Metalle, welche in ihren ersten resp. einzigen Chloriden mit dem Gewichte zweier Atome Chlor verbunden sind, aufzeichne, so kann ich bei diesen Quantitäten dieselbe Eigenschaft wie bei den übrigen Atomen nachweisen; schreibe ich nämlich die Formeln dieser Chloride, Bromide, Jodide alle als MCl_2, so finde ich bestätigt, dass sie dem Gesetze der specifischen Wärmen der zusammengesetzten Körper entsprechen.

Namen der Körper	Symbole und Gewichte der Atome	Spec. Wärmen der Gewichtseinheit	Wärmecapacität der Atome
Jod	J = 127	0,05412	6,87324
Festes Quecksilber	Hg = 200	0,03241	6,48200
Kupfer	Cu = 63	0,09515	6
Zink	Zn = 66	0,09555	6,30630
Blei	Pb = 207	0,0314	6,4998
Eisen	Fe = 56	0,11379	6,37224
Mangan	Mn = 55	0,1181	6,4955
Zinn	Sn = 117,6	0,05623	6,612648
Platin	Pt = 197	0,03243	6,38871
Calcium	Ca = 40		
Magnesium	Mg = 24		
Barium	Ba = 137		

Formeln der Verbindungen	Molekulargewichte $= p$	Spec. Wärmen der Gewichtseinheit $= c$	Spec. Wärmen der Molekeln $= p \times c$	Anzahl der Atome in d. Molekeln $= n$	Spec. Wärmen jedes Atoms $= \frac{p \times c}{n}$
$HgCl^2$	271	0,06889	18,66919	3	6,22306
$ZnCl^2$	134	0,13618	18,65666	3	6,21888
$SnCl^2$	188,6	0,10161	19,163646	3	6,387882
$MnCl^2$	126	0,14255	17,96130	3	5,98710
$PbCl^2$	278	0,06641	18,46198	3	6,15399
$MgCl^2$	95	0,1946	18,4870	3	6,1623
$CaCl^2$	111	0,1642	18,2262	3	6,0754
$BaCl^2$	208	0,08957	18,63056	3	6,21018
HgJ^2	454	0,04197	19,05438	3	6,35146
PbJ^2	461	0,04267	19,67087	3	6,55695

Einige der oben verzeichneten Metalle bilden mit Chlor, mit Brom und mit Jod noch andere Verbindungen, deren Molekulargewichte bestimmbar und deren Molekularzusammensetzungen vergleichbar sind; in solchen Fällen finden die den Atomgewichten beigelegten Werthe Bestätigung. So z. B. wiegt eine Molekel Zinnperchlorid 259,6 und enthält 117,6 Th. Zinn (= Sn) und 142 Th. Chlor (= Cl^4); eine Molekel Eisenperchlorid wiegt 325 und enthält 112 Th. Eisen (= Fe^2) und 213 Th. Chlor (= Cl^6). Was das Zink anbelangt, so liefert es flüchtige Verbindungen, welche das von mir festgestellte Atomgewicht desselben bestätigen. Zwar haben die Chemiker, in der Meinung, das Zinkchlorid wäre von gleichem Typus wie die Salzsäure, das Atomgewicht des Zinks Zn = 33 gesetzt, d. h. auf die Hälfte des von mir angenommenen. Nach der Darstellung einiger Verbindungen des Zinks mit alkoholischen Radikalen fiel es ihnen

auf, dass es, um die Zusammensetzung derselben durch Formeln darzustellen, welche gleichen Gasvolumen anderer, wohl untersuchter Verbindungen entsprechen, nöthig war, die in den Molekeln enthaltene Zinkmenge durch Zn^2 auszudrücken. Dies folgt aber nothwendig aus der Thatsache, dass die von jenen Chemikern durch Zn^2 bezeichnete Zinkmenge ein einziges Atom darstellt, welches in seinem Sättigungsvermögen 2 Atomen Wasserstoff äquivalent ist. Wie ich in meinen weiteren Vorlesungen auf diesen Gegenstand wieder zurückkomme, so werde ich auch Dir in diesem Auszuge später noch mehr über denselben mittheilen.

Sind nun die Atome dieser Metalle ihren Molekeln gleich oder sind sie nur ein Submultiplum derselben? Ich will Dir weiter unten die Gründe angeben, warum ich es für wahrscheinlich halte, dass die Molekeln dieser Metalle denjenigen des Quecksilbers gleich sind; aber ich bemerke schon jetzt, dass ich meinen Gründen kein solches Gewicht beilege, als könnten sie zu derselben Sicherheit führen, wie die Kenntniss der Dampfdichten, wenn uns diese bekannt wären.

Was ich in dieser Vorlesung, von der ich Dir hier den Inhalt mittheile, bewiesen habe, lautet kurz zusammengefasst folgendermaassen: Nicht alle ersten Chloride, welche den Oxyden mit je einem Sauerstoff entsprechen, haben die gleiche atomistische Zusammensetzung; einige derselben enthalten nur ein Atom Chlor, andere dagegen zwei, wie aus der folgenden Tafel ersichtlich ist:

HCl	HgCl	CuCl	KCl	NaCl	LiCl	AgCl	AuCl
Salzsäure	Quecksilberchlorür	Kupferchlorür	Chlorkalium	Chlornatrium	Chlorlithium	Chlorsilber	Goldchlorür

$HgCl^2$	$CuCl^2$	$ZnCl^2$	$PbCl^2$	$CaCl^2$	$SnCl^2$	$PtCl^2$ etc.
Quecksilberchlorid	Kupferchlorid	Zinkchlorid	Chlorblei	Chlorcalcium	Zinnchlorür	Platinchlorür

Nachdem *Regnault* die specifische Wärme der Metalle und viele ihrer Verbindungen bestimmt hatte, sah er alsbald ein, dass man die ihnen beigelegten Atomgewichte modificiren müsse, und zwar so, dass man entweder diejenigen des Kaliums, Natriums, Silbers durch zwei dividiren und die anderen unverändert lassen oder diese letzteren mit zwei multipliciren und die ersteren unverändert lassen müsse. Daraus zog er den Schluss,

dass die Chloride des Kaliums, Natriums und Silbers dem Calomel und dem Kupferchlorür, dagegen diejenigen des Zinks, Bleis, Calciums etc. dem Sublimat und dem Kupferchlorid entsprechen. Er nahm aber an, dass die Molekeln des Calomels und der analogen Chloride alle zwei Atome Metall und zwei Atome Chlor enthielten, die des Sublimats und der entsprechenden Verbindungen aber ein Atom Metall und zwei Atome Chlor. Hier folgt das Verzeichniss der von *Regnault* vorgeschlagenen Formeln:

H^2Cl^2	Hg^2Cl^2	Cu^2Cl^2	K^2Cl^2	Na^2Cl^2	Li^2Cl^2	Ag^2Cl^2	Au^2Cl^2
Salzsäure	Quecksilberchlorür	Kupferchlorür	Chlorkalium	Chlornatrium	Chlorlithium	Chlorsilber	Goldchlorür

$HgCl^2$	$CuCl^2$	$ZnCl^2$	$PbCl^2$	$CaCl^2$ etc.
Quecksilberchlorid	Kupferchlorid	Zinkchlorid	Bleichlorid	Calciumchlorid

Allerdings wenn man nur die Wärmecapacität in Betracht zieht, kann man nicht unterscheiden, ob die Chloride der ersten horizontalen Reihe MCl oder M^2Cl^2 sind. Nur das eine kann bestimmt gesagt werden, dass sie ebensoviel Atome Chlor wie Metall enthalten. Da wir aber die Dampfdichten der Salzsäure und der beiden Quecksilberchloride, somit auch deren Molekulargewichte kennen, so können wir deren Zusammensetzung mit einander vergleichen und die Frage entscheiden. Ich habe Dir schon auseinandergesetzt, wie ich meinen Schülern beweise, dass die Molekeln der beiden Quecksilberchloride das gleiche Gewicht Quecksilber enthalten, dass aber das eine die gleiche Menge Chlor wie die Salzsäure d. h. eine halbe Molekel freies Chlor, das andere hingegen doppelt so viel enthält. Dadurch wird bestimmt bewiesen, dass die beiden Formeln Hg^2Cl^2, $HgCl^2$ unrichtig sind, weil sie angeben, dass in den Molekeln der beiden Chloride die gleiche Quantität Chlor und verschiedene Quantitäten Quecksilber enthalten seien, was gerade das Gegentheil von dem ist, was aus den Dampfdichten hervorgeht. Die von mir vorgeschlagenen Formeln aber bringen die aus der specifischen Wärme und die aus der Dampfdichte gezogenen Ergebnisse in Einklang.

Ich will Dich nun auf eine Inconsequenz *Gerhardt*'s aufmerksam machen. Aus der Theorie von *Avogadro*, *Ampère*

und *Dumas*, d. h. aus der Vergleichung der Dampfdichten als dem Ausdruck der Molekulargewichte hat *Gerhardt* die Gründe für die Behauptung entnommen, dass die Wasserstoff-, Chlor- und Sauerstoffatome halbe Molekeln seien, dass die Wassermolekel doppelt so viel Wasserstoff enthalte als die der Salzsäure, dass in der Aethermolekel doppelt so viel Aethylradikal enthalten sei wie in der Alkoholmolekel, und dass an der Bildung einer Molekel wasserfreier einbasischer Säure*) zwei Molekeln Säurehydrat betheiligt seien. Gleichwohl dehnte *Gerhardt* die Theorie von *Ampère* nicht auf das ganze Gebiet der Chemie aus und nahm sogar im Gegensatze zu ihren Regeln willkürlich an, dass die Molekeln des Chlorkaliums und des Quecksilberchlorids, kurz aller den Protoxyden entsprechenden Chloride die gleiche Zusammensetzung besässen wie die Salzsäure, und dass die Atome aller Metalle ein ganzes Submultiplum der Molekel, wie das Atom des Wasserstoffs wären.

Ich habe Dir schon die Gründe, welche das Gegentheil beweisen, auseinandergesetzt.

Nachdem ich die Constitution der Chloride, welche den Oxyden mit einem Sauerstoffatom entsprechen, dargelegt habe, überlasse ich das Studium der anderen Chloride einer nächsten Vorlesung und befasse mich jetzt mit der Definition dessen, was ich unter Sättigungsvermögen der verschiedenen metallischen Radikale verstehe.

Bei der Vergleichung der beiden Arten von Chloriden bemerkt man, dass ein Atom Metall bald mit einem, bald mit zwei Atomen Chlor verbunden ist. Ich drücke das aus, indem ich sage, dass das Metallatom im ersten Falle einem, im andern Falle dagegen zwei Wasserstoffatomen gleichwerthig sei. So ist z. B. das Quecksilberatom im Calomel einem, im Sublimat zwei Atomen Wasserstoff äquivalent; die Natrium-, Kalium- und Silberatome entsprechen einem Atom Wasserstoff, diejenigen des Zinks, Bleis, Magnesiums, Calciums etc. dagegen zweien. Nun erfährt man durch die Untersuchung aller chemischen Reactionen, dass die veränderliche Zahl von Atomen der verschiedenen Körper, welche mit einer und derselben Menge Chlor sich verbindet, auch stets mit der gleichen Menge Sauerstoff, Schwefel etc. sich vereinigt und umgekehrt. Wenn sich z. B. die Menge Chlor, welche mit einem Atom Zink, Blei, Calcium etc. zusammentritt, auch mit zwei Atomen Wasserstoff, Kalium,

*) Jetzt »Anhydrid« genannt. L. M.

Silber vereinigt, so verbindet sich auch die gleiche Quantität Sauerstoff oder irgend eines anderen Körpers, die mit einem einzigen Atome der ersteren sich vereinigt, mit zweien der letzteren. Das beweist, dass die Eigenschaft der ersteren Atome, zweien der anderen gleichwerthig zu sein, von einer entweder in der Natur der Atome selbst oder in dem bei ihrer Verbindung angenommenen Zustande begründeten Ursache abhängt. Wir drücken diese constante Gleichwerthigkeit dadurch aus, dass wir sagen, ein jedes Atom der ersteren habe ein doppelt so grosses Sättigungsvermögen, wie ein jedes der letzteren. Diese Ausdrücke sind in der wissenschaftlichen Sprache nicht neu; sie werden jetzt nur von den Verbindungen zweiter Ordnung auf die erster Ordnung ausgedehnt.

Mit derselben Berechtigung, mit welcher die Chemiker die Phosphorsäure verschiedenes Sättigungsvermögen annehmen lassen, ohne dass sie ihre Zusammensetzung änderte, kann man auch sagen, dass das Quecksilber- und das Kupferatom verschiedenes Sättigungsvermögen annehmen, je nachdem sich dieselben in den Chlorüren oder in den Chloriden befinden. So bringe ich die Thatsache zum Ausdruck, dass diese Metallatome, da sie in den Chlorüren einem Wasserstoffatome gleichwerthig sind, bei dem doppelten Umsatze die Stelle eines einzigen Wasserstoffatoms einzunehmen streben, während sie, wenn sie sich in den Chloriden befinden, an die Stelle von zwei Wasserstoffatomen zu treten suchen. Aus denselben Gründen, aus denen wir sagen, dass es drei Modificationen der Phosphorsäure in Verbindung mit Basen gebe, können wir auch von zwei verschiedenen Modificationen des Quecksilber- und des Kupferradikals sprechen. Wir nennen die in den Chlorüren und den ihnen entsprechenden Salzen enthaltenen Radikale Mercuriosum und Cuprosum, die in den Dichloriden und den zugehörigen Salzen dagegen Mercuricum und Cupricum.

Um das verschiedene Sättigungsvermögen der verschiedenen Radikale zu bezeichnen, vergleiche ich es mit dem des Wasserstoffs oder der Halogene, je nachdem die Radikale elektropositiv oder elektronegativ sind. Ein Wasserstoffatom wird durch ein Halogenatom gesättigt und umgekehrt. Ich drücke dies dadurch aus, dass ich das erste ein elektropositives einatomiges, das zweite dagegen ein elektronegatives einatomiges Radikal nenne. Zu den elektropositiven einatomigen Radikalen sind noch das Kalium, das Natrium, das Lithium, das Silber, das Mercuro- und das Cuproradikal zu zählen. Zweiatomige Radikale sind

dagegen diejenigen, welche, obwohl untheilbar, doch zwei Wasserstoff- oder zwei Chloratomen äquivalent sind. Unter den elektropositiven Radikalen finden sich alle metallischen Radikale der Mercuri- und Cupri-, der Zink-, Blei-, Magnesium-, Calciumsalze etc.; unter den elektronegativen dagegen Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, d. h. die als Amphide bezeichneten Körper.

Es giebt auch Radikale, welche drei und mehren Atomen Wasserstoff oder Chlor entsprechen; deren Besprechung überlasse ich aber einer späteren Zeit.

Vor dem Schlusse dieser meiner Vorlesung bestrebe ich mich darzuthun, dass das Gesetz der Aequivalente als ein von dem der Atome verschiedenes anzusehen ist.

Dieses letztere sagt nichts anderes aus, als dass die in den verschiedenen Molekeln enthaltenen Quantitäten eines Elementes ganze Vielfache einer und derselben Grösse sein müssen. Dieses Gesetz lässt aber z. B. nicht voraussehen, dass ein Atom Zink zweien Atomen Wasserstoff gleichwerthig ist, nicht nur in den Verbindungen mit dem Chlor, sondern auch in allen anderen Verbindungen, in welchen sie sich vertreten können. Die Unveränderlichkeit der Verhältnisse zwischen den Atomgewichtszahlen der verschiedenen Körper, die sich wechselseitig ersetzen, welches auch die Natur und Zahl der anderen Bestandtheile der Verbindungen sein möge, bildet ein Gesetz, welches die Zahl der möglichen Verbindungen beschränkt und besonders alle Fälle des doppelten Umsatzes umfasst.

In meiner siebenten Vorlesung beschäftige ich mich mit der Betrachtung einiger zusammengesetzten ein- und zweiatomigen Radikale, nämlich des Cyans und der alkoholischen Radikale.

Ich habe Dich schon mit der Methode bekannt gemacht, welche ich ausnahmslos befolge, um die Gewichte und die Zusammensetzung der Molekeln der verschiedenen Körper zu ermitteln, deren Dampfdichten bestimmt werden können. Wird diese Methode ganz consequent auf alle Alkoholradikale enthaltenden Stoffe angewandt, so setzt sie uns so zu sagen in den Stand, von einer Molekel zur anderen überzugehen. Um die Sättigungscapacität eines Radikals zu finden, empfiehlt es sich, mit der Untersuchung einer Molekel zu beginnen, in welcher es mit einem einwerthigen Radikale verbunden ist. So fange ich bei den elektronegativen Radikalen damit an, die Verbindungen mit Wasserstoff oder irgend einem anderen einatomigen elektropositiven Radikale, und umgekehrt bei den elektropositiven die

Verbindungen mit Chlor, Brom und Jod zu untersuchen. Diejenigen elektronegativen Radikale, welche mit einem einzigen Wasserstoffatom eine Molekel bilden, sind einatomig; diejenigen, welche sich mit zwei Atomen Wasserstoff verbinden, sind zweiatomig u. s. w. Umgekehrt sind die elektropositiven Radikale einatomig, wenn sie sich mit einem Atom Halogen vereinigen, zweiatomig, wenn sie zwei binden.

Diesen Regeln gemäss setze ich folgendes fest:

1. Das Cyan CN ist ein elektronegatives, einatomiges Radikal, und seine Molekel enthält zwei Mal so viel Kohlenstoff und Stickstoff, als in einer Molekel der Monocyanide enthalten ist. Deshalb verhält sich das Cyan, CN, in allem dem Chloratome Cl ganz analog.

2. Das Kakodyl C^2H^6As, das Methyl CH^3, das Aethyl C^2H^5 und die anderen homologen und isologen Radikale sind, wie das Wasserstoffatom, einatomig; und vermögen wie das letztere für sich allein keine Molekel zu bilden, sondern müssen sich mit einem anderen einfachen oder zusammengesetzten, gleichen oder verschiedenen einatomigen Radikale vereinigen.

3. Das Aethylen C^2H^4 und das Propylen C^3H^6 sind zweiatomige, denen der Mercuri-, Cupri-, Zink-, Blei-, Magnesium-, Calciumsalze entsprechende Radikale und vermögen für sich selbst, wie das Quecksilberatom eine Molekel zu bilden.

Die Analogie zwischen den Mercurisalzen und denen des Aethylens und Propylens ist, meines Wissens, bis jetzt von keinem anderen Chemiker bemerkt worden; dieselbe wird aber durch die vorstehende Auseinandersetzung mit solcher Deutlichkeit erwiesen, dass es mir unnöthig scheint, mit Dir länger dabei zu verweilen.

In der That, wie ein Volum Quecksilberdampf mit dem gleichen Volum Chlor zu einem einzigen Volum Quecksilberchlorid sich verbindet, so giebt auch ein Volum Aethylen mit dem gleichen Volum Chlor nur ein einziges Volum Aethylenchlorid (Oel der holländischen Chemiker). Wenn nun diesem letzteren die Formel $C^2H^4Cl^2$ zukommt, so muss diejenige des Quecksilberchlorids $HgCl^2$ sein; und, wenn dem so ist, so müssen die Chloride des Zinks, Bleis, Calciums etc. MCl^2 sein, das heisst, die Atome aller dieser Metalle sind, wie das Aethylen und das Propylen, zweiatomige Radikale.

Da ferner alle einatomigen elektropositiven Radikale, welche frei im Gaszustande gewogen werden können, sich so verhalten wie der Wasserstoff, d. h. für sich keine Molekel zu bilden

vermögen, so ist es mir höchst wahrscheinlich. dass die der des Wasserstoffs gleiche Sättigungscapacität der Atome oder der sie vertretenden Atomgruppen, stets mit der Thatsache zusammenfällt, dass dieselben nicht für sich bestehen können. Dies ist der Grund, warum ich bis zum Beweise des Gegentheils daran festhalte, dass die Molekeln des freien Kaliums, Natriums, Lithiums und Silbers aus zwei Atomen bestehen, dass sie also durch die Formeln K^2, Na^2, Li^2, Ag^2 dargestellt werden.

Da wir andererseits beobachten, dass sowohl das Quecksilberatom (welches mehr Neigung hat die Rolle des zweiatomigen als die des einatomigen Radikals zu spielen) als auch das Aethylen und das Propylen im isolirten Zustande bestehen können, indem sie für sich allein Molekeln bilden, so halte ich es für wahrscheinlich, dass dieselbe Eigenschaft auch dem Zink-, Blei- und Calciumatome zukomme, dass also die Molekeln dieser Metalle aus je einem einzigen Atome bestehen. Wenn nun diese Beziehung zwischen den in den Molekeln enthaltenen Atomgewichten und dem Sättigungsvermögen der einzelnen Atome oder der sie vertretenden Gruppen wirklich besteht, so kann man daraus die Folgerung ziehen: Die metallischen Radikale, deren Molekeln als Ganzes in Verbindungen eintreten, sind zweiatomig, diejenigen, deren Atome halbe Molekeln darstellen, sind einatomig. Du siehst wohl die Wichtigkeit dieser Beziehung ein, die uns zu dem Schlusse zwingt, dass eine Molekel Quecksilber (bei den Mercurisalzen) oder Zink, oder Aethylen, Propylen etc. einer Molekel Wasserstoff, oder Kalium oder Silber gleichwerthig ist; denn sowohl die einen, als auch die anderen verbinden sich mit einer Molekel Chlor; jedoch mit dem Unterschiede, dass die ersteren, welche untheilbar sind, mit je zwei Chloratomen eine einzige Molekel bilden, während die letzteren, da sie sich theilen können, mit zwei Atomen Chlor je zwei gesonderte Molekeln bilden. Aber bevor wir einen allgemeinen so wichtigen Schluss ziehen, müssen wir zunächst die Richtigkeit der ihm zu Grunde liegenden Thatsachen etwas besser beweisen.

In der achten Vorlesung beginne ich, das Verhalten der einatomigen und der zweiatomigen Radikale bei einigen Reactionen zu vergleichen. Die in der vorhergehenden Vorlesung angegebenen zusammengesetzten Radikale, welche flüchtige Verbindungen bilden, bieten mir oft die Möglichkeit, nach Analogie das Verhalten der metallischen Verbindungen zu erklären, von denen nur wenige flüchtig sind, und deren Molekulargewicht

deshalb nicht immer unmittelbar bestimmt werden kann. Hierin liegt der grosse Dienst, welchen die organische Chemie der allgemeinen geleistet hat.

Bevor ich die verschiedenen Reactionen durch Gleichungen darstelle, theile ich die folgenden Grundsätze mit, an die ich mich bei der Anwendung der Formeln halte.

1. Ich gebrauche die Exponenten bei Symbolen statt der Coëfficienten*) nur dann, wenn ich ausdrücken will, dass die angegebene Anzahl Atome in einer einzigen Molekel enthalten ist; in den anderen Fällen stelle ich den Coëfficienten vor die Symbole. Wenn ich daher zwei Atome freien Wasserstoffs darstellen will, wie sie zusammen eine Molekel bilden, so werde ich H^2 schreiben; wenn ich dagegen 4 Atome bezeichnen will, wie sie in 2 Molekeln enthalten sind, so werde ich nicht H^4, sondern $2H^2$ schreiben, und aus dem nämlichen Grunde werde ich n Atome freien Quecksilbers durch die Formel nHg bezeichnen.

2. Bisweilen wiederhole ich in einer und derselben Formel mehre Male das nämliche Symbol, um eine gewisse Verschiedenheit zwischen dem einen und dem anderen Theile desselben auszudrücken. So werde ich die Essigsäure $C^2H^3O^2H$ schreiben, um anzudeuten, dass eines der vier in ihrer Molekel enthaltenen Wasserstoffatome sich in einem anderen Zustande befindet als die anderen drei, indem dasselbe allein durch Metalle ersetzt werden kann. Manchmal schreibe ich auch mehrmals dasselbe Symbol zur Bezeichnung von mehreren Atomen desselben Elementes, nur um den Verlauf einiger Reactionen deutlicher darzustellen.

3. Aus letzterem Grunde schreibe ich auch oft die verschiedenen Atome desselben Elements oder die Reste gleicher Molekeln senkrecht über einander; so z. B. schreibe ich die Molekel des Sublimats: $HgCl^2 = Hg\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$ und die des Quecksilberacetats $C^4H^6HgO^4 = Hg\begin{cases}C^2H^3O^2\\C^2H^3O^2\end{cases}$, um anzuzeigen, dass die zwei Chloratome und die zwei Essigsäurereste von zwei verschiedenen Salzsäure- resp. Essigsäuremolekeln herstammen.

4. Mit dem Symbol R'_m bezeichne ich alle einatomigen metallischen Radikale, seien sie einfach oder zusammengesetzt;

*) Im Urtexte sind hier die Ausdrücke »Exponenten« und »Coëfficienten« in Folge eines Schreibfehlers vertauscht.

mit R''_m dagegen jedes zweiatomige metallische Radikal. Wenn ich in einer und derselben Formel oder Gleichung zwei oder mehre verschiedene einatomige Radikale bezeichnen will, so werde ich den Zeichen die kleinen Buchstaben a, b, c etc. anhängen. $R'_{ma} R'_{mb}$ soll daher nur eine einzige Molekel bedeuten, welche aus zwei verschiedenen einatomigen Radikalen besteht, wie es die sogenannten gemischten Radikale sind.

Die Molekeln der einatomigen metallischen Radikale werden durch die Formel $(R'_m)^2$ dargestellt, diejenigen der zweiatomigen durch das blosse Symbol des Radikals selbst, wie es in den Verbindungen enthalten ist; denn es ist für diese Radikale charakteristisch, dass ihre Molekel aus einem einzigen Atome oder an dessen Stelle aus einer einzigen Gruppe gebildet ist. Du verstehst wohl, dass ich unter der Benennung metallische Radikale alle diejenigen begreife, welche in den salzartigen Verbindungen die Metalle zu ersetzen vermögen.

5. Da alle Verbindungen, welche in ihrer Molekel ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom enthalten, bei der Einwirkung auf Metalle oder deren Verbindungen sich ähnlich verhalten, so ist es zweckmässig, für dieselben eine allgemeine Formel anzuwenden. Ich benutze die folgende: HX, in welcher X die Gesammtheit dessen, was ausser dem metallischen Wasserstoffatome in der Molekel enthalten ist, bedeutet. Bei der Essigsäure z. B. wird $X = C^2H^3O^2$, da diese Gruppe mit H zusammen die Molekel des Essigsäurehydrates*) bildet. Da es ebenfalls als sauer bezeichnete Verbindungen giebt, die zwei durch Metalle ersetzbare Wasserstoffatome enthalten, und da diese sich eben deswegen ganz ähnlich gegen metallhaltige Molekeln verhalten, so nehme ich für dieselben die allgemeine Formel H^2Y an, in welcher Y alles das zusammenfasst, was in der Molekel ausser den zwei Wasserstoffatomen enthalten ist. Ich beeile mich aber Dir zu sagen, dass ich, wenn ich auch mit X und Y das bezeichne, was in den Säuremolekeln mit H und H^2 verbunden ist, damit nicht zu behaupten beabsichtige, dass X und H oder Y und H^2 in der Molekel als zwei nähere Bestandtheile von einander getrennt seien. Ohne die Frage über die Anordnung der Atome in den Säuremolekeln zu berühren, habe ich nur in bestimmter Weise alles das bezeichnen wollen, was bei der Umwandlung der Säure in die entsprechenden Salze sich nicht verändert.

*) Jetzt: Essigsäure.

Bevor ich zur Behandlung und Erörterung der verschiedenen Reactionen übergehe, bringe ich nochmals meinen Schülern in Erinnerung, dass alle von mir angewandten Formeln gleichen Gasvolumen entsprechen, da die Theorie von *Avogadro* und *Ampère* mir als Richtschnur für das Studium der chemischen Reactionen dient.

Folgendes ist eine knappe Uebersicht dessen, was ich in dieser Vorlesung über einige Reactionen der einatomigen und der zweiatomigen Radikale vortrage. Zum leichteren Vergleiche schreibe ich immer die Reaction einer Molekel mit einem einatomigen Radikale neben die entsprechende einer Molekel mit einem zweiatomigen Radikale.

Unmittelbare Vereinigung									
der einatomigen metallischen Radikale mit den Halogenen					der zweiatomigen metallischen Radikale mit den Halogenen				
*) H^2 1 Mol. Wasserstoff	+	Cl^2 1 Mol. Chlor	=	$2HCl$ 2 Mol. Salzsäure	Hg 1 Mol. Quecksilber	+	Cl^2 1 Mol. Chlor	=	$HgCl^2$ 1 Mol. Sublimat
K^2 1 Mol. Kalium	+	Cl^2 1 Mol. Chlor	=	$2KCl$ 2 Mol. Chlorkalium	Zn 1 Mol. Zink	+	Cl^2 1 Mol. Chlor	=	$ZnCl^2$ 1 Mol. Zinkchlorid
**) $(CH^3)^2$ 1 Mol. Methyl	+	Cl^2 1 Mol. Chlor	=	$2CH^3Cl$ 2 Mol. Chlormethyl	C^2H^4 1 Mol. Aethylen	+	Cl^2 1 Mol. Chlor	=	$C^2H^4Cl^2$ 1 Mol. Aethylenchlorid
$(R'_m)^2$	+	Cl^2	=	$2R'_mCl$	R''_m	+	Cl^2	=	R''_mCl^2
Scheinbare directe Vereinigung, in Wirklichkeit molekulare Doppelumsetzung, durch welche aus zwei verschiedenen Molekeln zwei einander gleiche entstehen.					Wirkliche unmittelbare Vereinigung, oder Verschmelzung zweier verschiedener Molekeln zu einer einzigen.				

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, dass eine ganze Molekel Chlor oder irgend eines anderen Halogens immer auf eine ganze Molekel des metallischen Radikals einwirkt; ist das letztere einatomig, so bilden sich hierbei zwei Molekeln, ist es dagegen zweiatomig, so bildet sich nur eine einzige.

*) Die directe Vereinigung des Wasserstoffs mit dem Chlor wird von einigen so ausgedrückt: $Cl + H = HCl$. Ich setze dagegen in meine Gleichungen immer Molekulargewichte.

**) Diese directe Vereinigung scheint in Wirklichkeit nicht leicht zu geschehen, da das Chlor auf den Wasserstoff des Radikals einwirkt; sie ist hier angeführt worden, um sie der des Aethylens gegenüberzustellen.

Substitution in Chloriden, Bromiden und Jodiden

eines einatomigen metallischen Radikals für ein anderes	eines zweiatomigen metallischen Radikals für ein einatomiges
$K^2 + \begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix} = H^2 + \begin{matrix}KCl\\KCl\end{matrix}$ 1 Mol. Kalium; 2 Mol. Salzsäure; 1 Mol. Wasserstoff; 2 Mol. Chlorkalium	$Zn + \begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix} = H^2 + Zn\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ 1 Mol. Zink; 2 Mol. Salzsäure; 1 Mol. Wasserstoff; 1 Mol. Zinkchlorid
$H^2 + \begin{matrix}AgCl\\AgCl\end{matrix} = Ag^2 + \begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix}$ 1 Mol. Wasserstoff; 2 Mol. Chlorsilber; 1 Mol. Silber; 2 Mol. Salzsäure	$Zn + \begin{matrix}AgCl\\AgCl\end{matrix} = Ag^2 + Zn\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ 1 Mol. Zink; 2 Mol. Chlorsilber; 1 Mol. Silber; 1 Mol. Chlorzink
$Ag^2 + \begin{matrix}HJ\\HJ\end{matrix} = H^2 + \begin{matrix}AgJ\\AgJ\end{matrix}$ 1 Mol. Silber; 2 Mol. Jodwasserstoffsäure; 1 Mol. Wasserstoff; 2 Mol. Jodsilber	$Hg + \begin{matrix}HJ\\HJ\end{matrix} = H^2 + Hg\left\{\begin{matrix}J\\J\end{matrix}\right.$ 1 Mol. Quecksilber; 2 Mol. Jodwasserstoffsäure; 1 Mol. Wasserstoff; 1 Mol. Quecksilberjodid
$(R'_{ma})^2 + \begin{matrix}R'_{mb}Cl\\R'_{mb}Cl\end{matrix} = (R'_{mb})^2 + \begin{matrix}R'_{ma}Cl\\R'_{ma}Cl\end{matrix}$	$R''_m + \begin{matrix}R'_mCl\\R'_mCl\end{matrix} = (R'_m)^2 + R''_m\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$
Umsetzungen ohne Aenderung der Zahl der Molekeln.	Umsetzungen mit Aenderung der Zahl der Molekeln; aus 3 entstehen 2.

Aus dieser Tafel geht hervor, dass 2 Molekeln Salzsäure oder irgend eines anderen entsprechenden Monochlorids immer auf eine einzige Molekel eines metallischen Radikals einwirken; ist dieses einatomig, so setzen sie sich zu zwei Molekeln Monochlorid um, ist es zweiatomig, so wird nur eine Molekel Bichlorid gebildet. Diese Verschiedenheit beruht darauf, dass die Molekel der einatomigen Radikale in zwei Theile spaltbar ist, die der zweiatomigen dagegen, da sie untheilbar ist, die Reste zweier Molekeln Monochlorid oder Monojodid zu einer einzigen vereinigt.

Die zweiatomigen Radikale verhalten sich ähnlich gegen die Säuren, welche ein Atom eines einatomigen metallischen Radikals (H, Ag, K) enthalten; sie vereinigen die Reste zweier Säure- oder Salzmolekeln zu einer einzigen Molekel, wie man aus folgendem vergleichenden Schema sehen kann:

Substitution in den Säuren HX und allgemein in den Salzen $R'_m X$							
eines monoatomigen metallischen Radikals R'_{ma} für ein anderes R'_{mb}				eines biatomigen metallischen Radikals R''_m für ein monoatomiges R'_m			
K^2 +	HNO^3 HNO^3 =	H^2 +	KNO^3 KNO^3	Zn +	HNO^3 HNO^3 =	H^2 +	$Zn \begin{cases} NO^3 \\ NO^3 \end{cases}$
1 Mol. Kalium	2 Mol. Salpetersäure	1 Mol. Wasserstoff	2 Mol. Kaliumnitrat	1 Mol. Zink	2 Mol. Salpetersäure	1 Mol. Wasserstoff	1 Mol. Zinknitrat
Na^2 +	$HC^2H^3O^2$ $HC^2H^3O^2$ =	H^2 +	$NaC^2H^3O^3$ $NaC^2H^3O^2$	Zn +	$HC^2H^3O^2$ $HC^2H^3O^2$ =	H^2 +	$Zn \begin{cases} C^2H^3O^2 \\ C_2H^3O^2 \end{cases}$
1 Mol. Natrium	2 Mol. Essigsäure	1 Mol. Wasserstoff	2 Mol. Natriumacetat	1 Mol. Zink	2 Mol. Essigsäure	1 Mol. Wasserstoff	1 Mol. Zinkacetat
$(R'_{ma})^2$ +	$R'_{mb}X$ $R'_{mb}X$ =	$(R'_{mb})^2$ +	$R'_{ma}X$ $R'_{ma}X$	R''_m +	R'_mX R'_mX =	$(R'_m)^2$ +	$R''_m \begin{cases} X \\ X \end{cases}$

Diese Beispiele reichen schon hin zu zeigen, dass die ein metallisches einatomiges Radikal enthaltenden Verbindungen sich wie die Monochloride verhalten: zwei Molekeln derselben wirken auf eine Molekel des metallischen Radikals und es bilden sich zwei neue Molekeln, wenn das Radikal einatomig, oder nur eine, wenn es zweiatomig ist. Diese Fähigkeit der metallischen zweiatomigen Radikale, sich mit den Resten X von zwei Molekeln $R'_m X$ zu einer einzigen Molekel zu vereinigen, erhellt noch deutlicher, wenn man die doppelten Umsetzungen oder die wechselseitigen Substitutionen der Chloride der einatomigen und der zweiatomigen Radikale mit den Verbindungen $R'_m X$ vergleicht.

Ich verzeichne nachfolgend einige Beispiele von solchen doppelten Umsetzungen:

Umsetzungen von Verbindungen eines monoatomigen Radikals $R'_m X$							
mit den Chloriden der monoatomigen metallischen Radikale $R'_m Cl$				mit den Chloriden der biatomigen metallischen Radikale $R''_m Cl^2 = R''_m \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$			
KCl +	HNO^3 =	HCl +	KNO^3	$Hg \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$ +	HNO^3 HNO^3 =	HCl HCl +	$Hg \begin{cases} NO^3 \\ NO^3 \end{cases}$
1 Mol. Kaliumchlorid	1 Mol. Salpetersäure	1 Mol. Salzsäure	1 Mol. Kaliumnitrat	1 Mol. Quecksilberchlorid	2 Mol. Salpetersäure	2 Mol. Salzsäure	1 Mol. Quecksilbernitrat
KCl +	$AgC^2H^3O^2$ =	$AgCl$ +	$KC^2H^3O^2$	$Hg \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$ +	$AgC^2H^3O^2$ $AgC^2H^3O^2$ =	$AgCl$ $AgCl$ +	$Hg \begin{cases} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \end{cases}$
1 Mol. Kaliumchlorid	1 Mol. Silberacetat	1 Mol. Chlorsilber	1 Mol. Kaliumacetat	1 Mol. Quecksilberchlorid	2 Mol. Silberacetat	2 Mol. Chlorsilber	1 Mol. Quecksilberacetat
C^2H^5Cl +	$AgC^2H^3O^2$ =	$AgCl$ +	$C^2H^5C^2H^3O^2$	$C^2H^4 \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$ +	$AgC^2H^3O^2$ $AgC^2H^3O^2$ =	$AgCl$ $AgCl$ +	$C^2H^4 \begin{cases} C^2H^3O^2 \\ C^2H^3O^2 \end{cases}$
1 Mol. Chloräthyl	1 Mol. Silberacetat	1 Mol. Chlorsilber	1 Mol. Aethylacetat	1 Mol. Aethylenchlorid	2 Mol. Silberacetat	2 Mol. Chlorsilber	1 Mol. Aethylenacetat
$R'_{ma}Cl$ +	$R'_{mb}X$ =	$R'_{mb}Cl$ +	$R'_{ma}X$	$R''_m \begin{cases} Cl \\ Cl \end{cases}$ +	R'_mX R'_mX =	R'_mCl R'_mCl +	$R''_m \begin{cases} X \\ X \end{cases}$

Aus allen in dieser Tafel angeführten Reactionen ergiebt sich folgendes Resultat: Eine jede mit einem Atom Wasserstoff oder einem andern äquivalenten Radikal = (X) verbundene Gruppe ersetzt ein Atom Chlor und ist selbst durch ein solches ersetzbar. Vertauscht ein untheilbares Radikal, das mit zwei Atomen Chlor zu einer Molekel verbunden ist, bei einer doppelten Umsetzung das Chlor mit X, so muss es mit zwei X zu einer Molekel vereinigt bleiben.

Dass das Aethylen in dem Aethylenchlorid mit zwei Atomen Chlor verbunden ist, und dass die Molekel des Aethylenacetates zweimal den Rest $C^2H^3O^2$ enthält, geht aus den Dampfdichten aller dieser Körper hervor. Ferner ist aus der Dampfdichte und aus der Wärmecapacität ebenfalls bewiesen, dass die Molekel des Sublimates, wie die des Aethylenchlorids, zwei Atome Chlor enthält. Die Mercurisalze sind also in ähnlicher Weise wie diejenigen des Aethylens constituirt, während die Kalium-, Natrium- und Silbersalze denjenigen des Aethyls entsprechen.

Nachdem, wie ich glaube, zur Genüge bewiesen, dass die ersten oder einzigen Chloride des Eisens, Mangans, Zinks, Magnesiums, Calciums, Bariums etc., wie der Sublimat constituirt sind, d. h. die Formel MCl^2 besitzen, so kann kein Zweifel bleiben, dass alle Salze, welche man mittelst dieser Chloride und der einbasischen Säuren oder deren Salze darstellen kann, alle denen des Aethylens, des Propylens etc. ähnlich sind. Diese wichtigen Schlussfolgerungen lassen sich so zusammenfassen:

1. Unter den Salzen der einbasischen Säureradikale sind nur die des Wasserstoffs, des Kaliums, des Natriums, des Lithiums, des Silbers und die Mercuro- und Cuprosalze denjenigen des Methyls und Aethyls d. h. den Verbindungen der Alkohole mit einatomigem Radikal ähnlich. Alle Salze der sogenannten Protoxyde entsprechen dagegen denjenigen des Aethylens und Propylens, d. h. den zusammengesetzten Aethern der Alkohole mit zweiatomigem Radikal.

2. Eine einzige Molekel der ersteren ist nicht genügend, um eine Molekel wasserfreier Säure oder eines Metalloxydes zu bilden, es sind vielmehr dazu zwei erforderlich. Aber eine einzige Molekel der letzteren enthält die Bestandtheile einer Molekel wasserfreier Säure und eines Protoxyds, was durch folgende Gleichungen klar dargestellt wird:

$AgC^2H^3O^2$ $AgC^2H^3O^2$ 2 Mol. Silberacetat	=	$\left.\begin{matrix}Ag\\Ag\end{matrix}\right\}O$ 1 Mol. Silberoxyd	+	$C^4H^6O^3$ 1 Mol. Essigsäure-anhydrid		$Hg\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\C^2H^3O^2\end{matrix}\right.$ 1 Mol. Quecksilber-acetat	=	HgO 1 Mol. Quecksilber-oxyd	+	$C^4H^6O^3$ 1 Mol. Essigsäure-anhydrid
$C_2H_5C^2H^3O^2$ $C^2H^5C^2H^3O^2$ 2 Mol. Aethylacetat	=	$\left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}O$ 1 Mol. Aethyloxyd	+	$C^4H^6O^3$ 1 Mol. Essigsäure-anhydrid		$C^2H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\C^2H^3O^2\end{matrix}\right.$ 1 Mol. Aethylenacetat	=	C^2H^4O 1 Mol. Aethylen-oxyd	+	$C^4H^6O^3$ 1 Mol. Essigsäure-anhydrid
$R'_m X$ $R'_m X$	=	$\left.\begin{matrix}R'_m\\R'_m\end{matrix}\right\}O$	+	$(2X - O)$		$R''_m\left\{\begin{matrix}X\\X\end{matrix}\right.$	=	$R''_m O$	+	$(2X - O)$

Da die Mercuri- und Zinksalze etc. denjenigen des Aethylens entsprechen, so giebt es vermuthlich dergleichen Salze mit zwei verschiedenen einbasischen Säuren. Hier unten gebe ich die Reactionen an, nach welchen man dieselben darstellen könnte:

$Hg\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ 1 Mol. Quecksilber-chlorid	+	$AgC^2H^3O^2$ $AgC^2H^3O^2$ 2 Mol. Silberacetat	=	$AgCl$ $AgCl$ 2 Mol. Chlorsilber	+	$Hg\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\C^2H^3O^2\end{matrix}\right.$ 1 Mol. Quecksilber-acetat
$Hg\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ 1 Mol. Quecksilber-chlorid	+	$AgC^2H^3O^2$ $AgC^7H^5O^2$ 1 Mol. Silberacetat und 1 Mol. Silberbenzoat	=	$AgCl$ $AgCl$ 2 Mol. Chlorsilber	+	$Hg\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\C^7H^5O^2\end{matrix}\right.$ 1 Mol. Quecksilberbenzo-acetat
$C^2H^4\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$ 1 Mol. Aethylen-chlorid	+	$AgC^2H^3O^2$ $AgC^7H^5O^2$ 1 Mol. Silberacetat und 1 Mol. Silberbenzoat	=	$AgCl$ $AgCl$ 2 Mol. Chlorsilber	+	$C^2H^4\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\C^7H^5O^2\end{matrix}\right.$ 1 Mol. Aethylenbenzo-acetat

Wie man mit der wasserfreien Essigsäure*) und dem Oxyde eines metallischen zweiatomigen Radikals die Acetate darstellen kann, so könnte man auch durch die wasserfreie Benzoessigsäure*) die Benzacetate darstellen, was ich durch folgende Gleichungen bildlich darstelle:

$$C^4H^6O^3 + R''_m O = R''_m C^4H^6O^4 = R''_m\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\C^2H^3O^2\end{matrix}\right.$$

$$C^9H^8O^3 + R''_m O = R''_m C^9H^8O^4 = R''_m\left\{\begin{matrix}C^2H^3O^2\\C^7H^5O^2\end{matrix}\right.$$

Nachdem ich bereits bewiesen habe, dass das Zink ein zweiatomiges Radikal ist, und dass deshalb sein Atomgewicht verdoppelt werden muss, verweile ich dabei, die Reactionen und

---

*) Jetzt »Anhydrid«.

die Bildungsweisen des Zinkäthyls und des Zinkmethyls näher zu betrachten. Ich gebe Dir durch Gleichungen die Art an, wie ich diese Reactionen auffasse.

Die Dampfdichten beweisen die Richtigkeit folgender Formeln, die gleichen Volumen entsprechen: C^2H^5Cl (Aethylchlorid), C^2H^5J (Aethyljodid), C^2H^5, C^2H^5 (freies Aethyl), (C^2H^5, CH^3) (Aethylmethyl), $Zn(C^2H^5)^2 = Zn\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases}$ (Zinkäthyl).

$$C^2H^5Cl + H^2 = C^2H^5.H + HCl$$

$$\begin{matrix}C^2H^5Cl\\C^2H^5Cl\end{matrix} + Zn = (C^2H^5)^2 + Zn\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

$$\begin{matrix}C^2H^5Cl\\C^2H^5Cl\end{matrix} + 2Zn = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\C^2H^5\end{matrix}\right\}Zn + Zn\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

$$\begin{matrix}C^2H^5Cl\\C^2H^5Cl\end{matrix} + Zn\begin{cases}C^2H^5\\C^2H^5\end{cases} = 2(C^2H^5)^2 + Zn\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

$$\begin{matrix}C^2H^5Cl\\CH^3Cl\end{matrix} + Zn = C^2H^5,CH^3 + Zn\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

$$\begin{matrix}C^2H^5Cl\\CH^3Cl\end{matrix} + 2Zn = \left.\begin{matrix}C^2H^5\\CH^3\end{matrix}\right\}Zn + Zn\begin{cases}Cl\\Cl\end{cases}$$

Meines Wissens hat bis jetzt noch Niemand die Existenz der in der letzten Gleichung angegebenen Art Verbindung erwiesen. Da aber durch die Dampfdichte des Zinkäthyls und durch die specifische Wärme des Zinks bewiesen ist, dass die Molekel des Zinkäthyls nur ein Atom Zink in Verbindung mit zwei Aethyl, d. h. mit einer ganzen Molekel freien Aethyls, enthält, so wird Niemand mehr daran zweifeln, dass man mit der Zeit Verbindungen darstellen wird, welche ein Atom Zink in Verbindung mit zwei verschiedenen einatomigen Radikalen enthalten. Es lässt sich auch voraussagen, dass das Aethylen und das Propylen Verbindungen bilden, in deren Molekeln ein Atom Zink mit dem zweiatomigen Radikale verbunden ist.

Ich werde Dir später über einige Versuche Bericht erstatten, welche darauf zielen, die Existenz solcher Verbindungen nachzuweisen.

Nachdem ich über das Verhalten der Verbindungen, welche ein- und zweiatomige Radikale enthalten, gegen die einbasischen Säuren gesprochen habe, untersuche ich ihr Verhalten gegen die Verbindungen, welche in jeder Molekel zwei Atome Wasser-

stoff enthalten, oder die sogenannten zweibasischen Säuren, denen ich die allgemeine Formel H^2Y gegeben habe.

Um diese Reactionen voraussagen zu können, genügt es, folgendes zu beachten:

1. Die zwei Wasserstoffatome werden innerhalb einer einzigen Molekel durch die Kräfte aller anderen Bestandtheile, die ich als Y zusammenfasse, gebunden; folglich muss sich das, was H^2 äquivalent ist, mit Y zu einer einzigen Molekel vereinigen.

2. Alles, was mit H^2 verbunden ist, entspricht zwei Atomen Chlor, Cl^2; folglich wird in den doppelten Umsetzungen H^2Y entweder auf eine einzige Molekel eines Bichlorids ($= R''_m Cl^2$) oder auf zwei Molekeln eines Monochlorids einwirken. Was mit den zwei Chloratomen verbunden ist, sei es in einer oder in zwei Molekeln, verbindet sich mit Y, und H^2 bildet mit Cl^2 immer zwei Molekeln Salzsäure.

Die folgenden Beispiele von doppelten Umsetzungen beleuchten das soeben gesagte.

Doppelte Umsetzungen der Schwefelsäure H^2SO^4	
mit den Monochloriden $R'_m Cl$	mit den Bichloriden $R''_m Cl$
$\begin{matrix}NaCl\\NaCl\end{matrix} + H^2SO^4 = \begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix} + \begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\Big\}SO^4$	$Hg\Big\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + H^2SO^4 = \begin{matrix}HCl\\HCl\end{matrix} + HgSO^4$
$\begin{matrix}NaCl\\NaCl\end{matrix} + Ag^2SO^4 = \begin{matrix}AgCl\\AgCl\end{matrix} + Na^2SO^4$	$Hg\Big\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + Ag^2SO^4 = \begin{matrix}AgCl\\AgCl\end{matrix} + HgSO^4$
$\begin{matrix}C^2H^5Cl\\C^2H^5Cl\end{matrix} + AgSO^4 = \begin{matrix}AgCl\\AgCl\end{matrix} + (C^2H^5)^2SO^4$	$C^2H^4\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix} + AgSO^4 = \begin{matrix}AgCl\\AgCl\end{matrix} + C^2H^4SO^4$

Hieran anschliessend vergleiche ich die von mir vorgeschlagenen Formeln der Oxysalze mit denen von *Berzelius* und *Gerhardt* und bespreche die Ursachen ihrer Verschiedenheiten und Uebereinstimmungen, welche kurz folgende sind:

1. Alle von *Berzelius* vorgeschlagenen Formeln der Oxysalze der metallischen zweiatomigen Radikale stimmen mit den meinigen überein, sei die Säure ein- oder zweibasisch; alle diese Oxysalze enthalten in jeder ihrer Molekeln die Elemente einer ganzen Molekel Oxyd und einer ganzen Molekel wasserfreier Säure (Säureanhydrid).

2. Mit meinen Formeln stimmen auch die überein, welche *Berzelius* für alle Sulfate und die analogen Salze aufgestellt hat, wenn man nur hier die von *Regnault* vorgeschlagene Modification einführt, d. h. wenn man die in den Molekeln des Kalium-,

Silber-, Mercuro- und Cuprosulfats enthaltene Menge Metall als zwei Atome Metall, dagegen die in den Molekeln der Mercuri-, Cupri-, Blei-, Zink-, Calcium-, Bariumsulfate enthaltene als ein Atom ansieht.

3. Meine Formeln für die Oxysalze mit einbasischer Säure des Kaliums, Natriums, Silbers, des Wasserstoffes, Aethyls, kurz aller anderen analogen Radikale sind gleich der Hälfte der von Berzelius vorgeschlagenen und von Regnault abgeänderten, d. h. jede Molekel derselben enthält die Bestandtheile einer halben Molekel wasserfreier Säure und des halben Metalloxyds.

4. Die Formeln *Gerhardt*'s stimmen mit den meinigen überein für die Salze des Kaliums, Natriums, Silbers, Wasserstoffs, Methyls und aller anderen einatomigen Radikale, aber nicht für die des Bleies, Zinks, Calciums und Bariums und der anderen metallischen Protoxyde, weil *Gerhardt* alle diese Metalle als mit dem Wasserstoff analog ansehen wollte, was ich als irrig erwiesen habe.

In den folgenden Vorlesungen bespreche ich die Constitution der Oxyde der ein- und zweiatomigen Radikale; sodann behandle ich die anderen Klassen mehratomiger Radikale, indem ich die Chloride und die Oxyde vergleichend untersuche. Endlich bespreche ich die Constitution der Säuren und der Salze und bringe für das, was ich Dir vorhin angedeutet habe, neue Beweise.

Aber davon in einem anderen Briefe.

Genua, den 12. März 1858.

Ueber die Dissociation oder die Zersetzung der Körper unter dem Einfluss der Wärme von M. H. Sainte-Claire Deville.

(Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, 23 Novembre 1857 pag. 857.)

Betrachtungen von S. Cannizzaro.

Aus »Nuovo Cimento« Vol. VI. 428—430. 1857.[4])

Die in diesem Aufsatze dargelegten Thatsachen haben in mir den schon seit einiger Zeit gehegten Verdacht verstärkt, dass einige Chemiker die Dampfdichte gewisser zusammengesetzter Körper mit dem Gewicht eines Volums der Mischung ihrer Bestandtheile verwechselt haben möchten. So ist es mir zum Beispiel höchst wahrscheinlich, dass bei der Temperatur, bei welcher die Dichte des Chlorammoniumdampfes bestimmt wurde, dieser Stoff sich in Salzsäure und Ammoniak zersetze, welche sich beim Erkalten wieder vereinigen, und dass das nämliche bei allen Ammoniaksalzen flüchtiger Säuren geschehe. Die Leichtigkeit, mit welcher sich alle Ammoniaksalze durch die Wärme in Ammoniak und Säure zersetzen, ferner das in jenem Aufsatze angeführte Verhalten des wasserfreien Ammoncarbonats[5]), sprechen zu Gunsten dieser Annahme. Es versteht sich, dass nur, wenn die Säure nicht flüchtig ist, die Zersetzung des Ammoniaksalzes wahrgenommen wird, während, wenn die Säure flüchtig ist, wir die Zersetzung des Salzes nicht erkennen können, weil die Säure mit dem ihr beigemengten Ammoniak sich wieder verbindet, sobald die Temperatur hinreichend gesunken ist.

Bis jetzt widerstand es den Chemikern anzunehmen, dass das Ammoniak und eine Säure im Gaszustande mit einander gemischt bestehen könnten, ohne sich zu verbinden; aber die

von *Deville* angeführten Thatsachen entziehen diesem Vorurtheil den Boden. Wenn man zugiebt, dass es eine Temperatur giebt, bei welcher die Bestandtheile des Kalihydrats dissociirt neben einander bestehen können, so wird man wohl ohne Schwierigkeit ebenfalls annehmen können, dass bei einer hohen Temperatur eine flüchtige Säure und Ammoniak mit einander in Berührung frei bestehen können.

Wenn man daher die Dampfdichte eines Körpers bestimmen will, so sollte man zuerst beweisen, dass derselbe während der Beobachtung nicht in seine Bestandtheile gespalten und aus diesen bei der Abkühlung wieder neu gebildet wurde. Beispielsweise genügt es nicht, nur zu beobachten, dass man ein Ammoniaksalz nach der Verdampfung unverändert wieder gewinnen kann, sondern man muss auch beweisen, dass im Dampfzustande die beiden Bestandtheile verbunden und nicht blos gemischt waren.

Bevor das bewiesen ist, darf man wohl diese eigenthümliche Ausnahme, welche äquivalente Volumina von Ammoniaksalzen zeigen, nicht als solche anerkennen. Man ist zu der Annahme berechtigt, dass das Aequivalent des Ammonchlorides im Gaszustande 8 Volumina [6]) einnehme, weil es sich unter diesen Bedingungen in eine Mischung von Salzsäure und Ammoniak umwandelt; 4 Volumina Säuregas und 4 Vol. Ammoniak bilden 8 Volumina der Mischung, aber nicht der Verbindung.

Der gleiche Zweifel besteht für die Dichte des Phosphorpentachlorids $Ph\,Cl^5$, dessen Aequivalent angeblich 8 Volumina einnimmt; es ist nicht unwahrscheinlich, dass der Dampf, für welchen man das Volumgewicht berechnet hat, ein Gemisch von Chlor und Phosphortrichlorid war, welche bei der hohen Temperatur dissociirt waren und sich bei der Abkühlung wieder verbanden.

Um den Leser von der Möglichkeit solcher Fehler zu überzeugen, will ich einmal annehmen, man wolle die Dampfdichte des Kalihydrats in Gefässen, welche der Einwirkung seiner Bestandtheile widerstehen, bei einer dem Schmelzpunkte des Roheisens nahe liegenden Temperatur bestimmen. Wenn man hierbei beobachtete, dass das angewandte Hydrat sich nach der Bestimmung unversehrt wiedergewinnen lässt, so würde man glauben, dass dasselbe sich in Dampf umgewandelt und hierauf wieder verdichtet habe. Man hätte also scheinbar das Gewicht eines Volums dieses Dampfes bestimmt, während man, wie *Deville* gezeigt hat, nur eine Mischung der Bestandtheile des Kalihydrats gewogen hätte. Würden sich diese Zweifel über die Dampf-

dichten gewisser Verbindungen bestätigen, so würden auch gewisse Ausnahmen verschwinden, welche die Volumina ihrer Aequivalente zeigen.

Da die Beobachtung ergiebt, dass, wie gross auch immer die Aequivalentgewichte der zusammengesetzten Körper sein mögen, sie doch immer gleiche Volumina erfüllen, so bleiben diese Ausnahmefälle bei den Ammoniaksalzen, dem Phosphorpentachlorid und dem Schwefelsäuremonohydrat unbegreiflich. Ich konnte mich nie mit der Erklärung *Gerhardt's* befreunden, dass es Molekeln gäbe, welche 1, 2 und 4 Volumina einnehmen, während anderen nur $\frac{1}{2}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{4}$ Volum zukomme. (*Gerhardt.* Comptes rendus des travaux de chimie 1851. 146.)

Ich glaube im Gegentheil, dass es keine Ausnahme von dem allgemeinen Gesetze giebt, nach welchem gleiche Gasvolumina unter gleichen Bedingungen eine gleiche Anzahl Molekeln enthalten, und dass die scheinbaren Ausnahmen bei einer genaueren Prüfung verschwinden werden.

Hierauf werde ich später noch zurückkommen; für jetzt wollte ich nur diese Gelegenheit mir nicht entgehen lassen zu zeigen, wie nothwendig die experimentelle Bestätigung einiger Beobachtungen ist, welche regelwidrige Ergebnisse für die äquivalenten Volumina geliefert haben.

Zur Erklärung ungewöhnlicher Condensationen von Dämpfen von Kopp.

(Ann. der Chemie und Pharm. März 1858.)

Bemerkungen von S. Cannizzaro.

(Aus »Nuovo Cimento« VII. 375—378. 1858.)

Im Märzhefte des Jahrganges 1858 der Annalen der Chemie und Pharmacie ist eine Arbeit von *Deville* über die Zersetzung der Körper unter dem Einflusse der Wärme abgedruckt und von einem Aufsatze *Kopp*'s begleitet, welcher den obigen Titel trägt. Es überraschte mich sehr, zu sehen, dass *Kopp* genau die gleichen Gedanken und mit fast denselben Worten entwickelt, welche ich schon im »Nuovo Cimento« (VI p. 428, 1857) gelegentlich des Berichtes über dieselbe Arbeit *Deville*'s veröffentlicht habe. Einerseits gereicht es mir zwar zu grosser Freude, dass dieselben Thatsachen bei mir und bei *Kopp* die nämlichen Gedanken hervorgerufen haben. anderseits aber bedaure ich, dass der letztere die italienische Zeitschrift zu lesen nicht Gelegenheit hatte, da ich überzeugt bin, dass er meinen Aufsatz weder übersehen, noch anzuführen vergessen haben würde*).

Gleichwohl lege ich einen gewissen Werth darauf hervorzuheben, dass ich der Erste war, welcher für einige abnorme Aequivalentvolumina die gleiche Erklärung vorbrachte, welche dann *Kopp* vier Monate später ebenfalls gab, und dass ich zuerst betonte, dass es keine Ausnahme von dem allgemeinen Gesetze giebt, dass gleiche Gasvolumina unter gleichen Bedingungen eine gleiche Anzahl Molekeln enthalten, und dass die scheinbaren Ausnahmen bei einer genaueren Prüfung verschwinden würden (Nuovo Cimento

*) S. Anm. 4 d.

VI 430). Denn dieses allgemeine Gesetz bildet den Ausgangspunkt der atomistischen Theorie, welche ich seit zwei Jahren an der Universität Genua lehre, und von der ich schon die erste Vorlesung*) veröffentlicht und einen Gesammtauszug zur, wie ich hoffe, baldigen Veröffentlichung im Nuovo Cimento vor einem Monat abgesandt habe. Um die Sache klar zu stellen, bitte ich die verehrten Leser dieser Zeitschrift, sowie Herrn *Kopp* selbst, die Publication im Nuovo Cimento VI p. 428. 1857 mit derjenigen in den Annalen der Chemie und Pharmacie vom März 1858, S. 390 zu vergleichen.

Ich benutze diese Gelegenheit, um den in dem oben erwähnten Aufsatze schon mitgetheilten Bemerkungen einige weitere hinzuzufügen und dadurch immer klarer zu beweisen, was den Inhalt meines und des *Kopp*'schen Aufsatzes bildet, dass nämlich einige Chemiker als Dampfdichte gewisser Körper das Gewicht eines Volums einer Mischung ihrer Zersetzungsproducte angesehen haben. Ich erfülle somit auch gleichzeitig mein Versprechen, auf diesen Gegenstand zurückzukommen.

In meiner Abhandlung, sowie in jener von *Kopp*, wird mit Hülfe der Experimente *Deville*'s bewiesen, dass bei den Dampfdichten der Ammoniaksalze und des Phosphorperchlorids dieser Fehler gemacht wurde. Zur Steuer der Wahrheit muss ich hinzufügen, dass schon *Mitscherlich*, als er die Dampfdichte des Salmiaks und des Phosphorpentachlorids zu bestimmen versuchte, diese Zersetzung gewahr wurde und deshalb den erhaltenen Zahlen keinen Werth beilegte. Die späteren Forscher haben auf diese Beobachtung *Mitscherlich*'s keine Rücksicht genommen und dadurch in die Wissenschaft falsche Angaben eingeführt, welche die Chemiker den Theorien *Avogadro*'s und *Ampère*'s abwendig machten, obschon doch Tausende von genau erforschten Thatsachen zu Gunsten der letzteren sprachen.

Man weiss, dass die von *Bineau* bestimmte Dampfdichte des Schwefelsäuremonohydrats auch eine der Thatsachen ist, welche die Chemiker gegen die Theorie *Avogadro*'s und *Ampère*'s anriefen. In der That war es eigenthümlich zu sehen, dass, während die Dampfdichte des Methylsulfats mit der Theorie übereinstimmte, diejenige der entsprechenden Wasserstoffverbindung von derselben abwich. Aber wer hatte sich denn überzeugt, dass das Schwefelsäuremonohydrat sich nicht in Wasser und Schwefelsäureanhydrid zersetze und diese beiden im Dampfzustande

*) S. Anm. 4 f.



getrennten Körper sich erst bei der Verbindung wieder vereinigen? Ich wundere mich wirklich über die Vertrauensseligkeit der Chemiker, welche ein Ergebniss von solcher Wichtigkeit ohne irgend welche Discussion annahmen.

Als aber *Marignac* das Schwefelsäuremonohydrat genauer zu studiren anfing, sah er, dass dasselbe sich schon vor der Verdampfung in Säureanhydrid und Wasser spaltet.

Trotzdem würden uns die Zahlen *Bineau*'s noch jetzt im Fortschritte der Wissenschaft aufgehalten haben, wenn die Experimente *Deville*'s nicht manche Vorurtheile aus den Anschauungen der Chemiker getilgt hätten.

Um der historischen Wahrheit treu zu bleiben, sei mir eine Bemerkung gegen einen Collegen gestattet. Meine erste, gemeinschaftlich mit *Cloëz* ausgeführte chemische Untersuchung ging von der Vermuthung aus, dass *Bineau* statt einer einheitlichen Verbindung des Ammonchlorocyanates eine Mischung zweier Körper beschrieben hätte; das Experiment bestätigte unseren Verdacht. Da nun die ersten im wissenschaftlichen Leben gewonnenen Eindrücke sehr dauerhaft sind, so blieb mir ein gewisses Vorurtheil, dass vielleicht *Bineau* auch andere Male das Unglück gehabt habe, Mischungen mit bestimmten Verbindungen zu verwechseln. Dies führte mich dazu, an den Dampfdichten der Ammoniaksalze und des Schwefelsäuremonohydrats zu zweifeln und alles zu sammeln, was meinen Zweifel bestätigen könnte. Die Untersuchungen von *Marignac* und noch mehr als alle anderen die von *Deville* haben meinen Verdacht fast in Gewissheit verwandelt.

Die Leser dieser Zeitschrift wissen, dass die meisten Chemiker den Silicium- und Borverbindungen analoge Formeln geben. Die Dampfdichten der Chloride, Bromide und Fluoride aber zwingen uns verschiedene Formeln anzunehmen und zwar $BoCl^3$, $BoBr^3$, $BoFl^3$ für das Borchlorid, -bromid, -fluorid, und $SiCl^4$ und $SiFl^4$ für das Siliciumchlorid und Siliciumfluorid. Diese Formeln sind jetzt durch die Einwirkung der zwei Chloride auf den Alkohol bestätigt worden. In der That, während $BoCl^3$ auf 3 Molekeln Alkohol einwirkt, reagirt $SiCl^4$ auf 4 Molekeln [7]) Alkohol, wie durch die folgenden Gleichungen dargestellt wird:

$$BoCl^3 + 3(HC^2H^5O) = 3HCl + \underbrace{Bo(C^2H^5)^3O^3}_{\text{Borsäureäther}}$$

$$SiCl^4 + 4(HC^2H^5O) = 4HCl + \underbrace{Si(C^2H^5)^4O^4}_{\text{Kieselsäureäther}}$$

Daraus folgt folgendes Gesetz: *Die Zahl der Alkohol- oder Wassermolekeln, auf welche die den Säuren entsprechenden Chloride einwirken, ist der Zahl der an die Säureradikale gebundenen Chloratome gleich.*

Vermöge dieser Gründe scheint es mir nicht mehr möglich, dem Siliciumchlorid die Formel $SiCl^3$ zuzuschreiben, welche im Gegensatz zu der von *Deville* bestätigten Dampfdichte steht.

In dem Maasse wie neue Untersuchungen gemacht werden, haben die neu entdeckten Thatsachen und die genaue Prüfung der schon bekannten mich in meinen Ansichten befestigt, *dass die Dampfdichten sowohl der einfachen als der zusammengesetzten Körper stets den Molekulargewichten proportional sind, und dass es daher zweckmässig ist, die einen wie die anderen durch die gleichen Zahlen auszudrücken.*

Ich habe dieser Meinung in meinen Vorlesungen Ausdruck gegeben, und habe die Dampfdichten bezogen auf das zur Einheit genommene Gewicht eines halben Volums Wasserstoff, weil dieselben auf diese Weise unmittelbar die Molekulargewichte (wie man die Aequivalentgewichte der Verbindungen nennt) darstellen, bezogen auf das zur Einheit genommene Gewicht einer halben Wasserstoffmolekel. Die Formeln drücken die Zusammensetzung gleicher Gasvolumina aus.

Da nun in dem von vielen Chemikern noch befolgten Systeme die Gasvolumina der verschiedenen Körper mit demjenigen Volum verglichen werden, welches von einer $\frac{2}{4}$ seines Molekulargewichtes darstellenden Quantität Sauerstoff eingenommen wird, so darf man sich nicht verwundern, dass die Gewichte der anderen Molekeln durch das Gewicht von 4 Volumen dargestellt werden. Es ist aber gewiss einfacher zu sagen, dass die Formeln die Zusammensetzung und das Gewicht von einem Volum darstellen, da die Symbole, welche die Atome darstellen, Bruchtheilen eines Volums entsprechen können, und da die Atome Bruchtheile der Molekeln der einfachen Körper sein können.

Genua, den 16. Mai 1858.

Anmerkungen.

Die hier in deutscher Uebersetzung vorliegende Schrift erschien unter dem Titel: »Sunto di un corso di filosofia chimica fatto nella Reale Università di Genova dal Professore S. Cannizzaro« zuerst im Maiheft des VII. Bandes des Nuovo Cimento, 1858, und als Sonderabdruck aus dieser Zeitschrift auch: Pisa, Tipografia Pieraccini 1858, und später in neuer Auflage: Roma, Libreria Alessandro Manzoni di Antonio Tenconi, 1880.

Der ersten Ausgabe war der Abdruck einer: »Nota sulle condensazioni di vapore« angehängt und der zweiten ausserdem der einer »Lezione sulla teoria atomica fatta nella R. Università di Genova nell' anno 1858«. Auf diese und einige andere ungefähr gleichzeitige Arbeiten verwandten Inhaltes wollen wir unten (in Anm. 4) noch zurückkommen.

Der jetzigen deutschen Wiedergabe liegt eine von Herrn Dr. *Arthur Miolati*, Assistenten am chemischen Laboratorium des eidgenössischen Polytechnikums, ausgeführte Uebersetzung zu Grunde, die von mir durchgesehen und, wo es erforderlich schien, berichtigt und gefeilt wurde. Dabei habe ich manchmal eine andere von Herrn Dr. *Le Blanc*, Assistenten am II. chem. Lab. der Univ. Leipzig, gefertigte Uebersetzung zu Rathe ziehen können, welche jedoch nur die ersten zwei Drittel der Abhandlung umfasst, da Herr Dr. *Le Blanc* die Arbeit aufgab, als er von der des Herrn Dr. *Miolati* Kenntniss erhielt.

Die Uebersetzung lehnt sich möglichst wortgetreu an das Original an, jedoch so, dass die Form dem deutschen Sprachgebrauche folgt, so weit dies ohne Schädigung des Sinnes möglich erschien.

---

1) *Zu S. 3.* Um den Einfluss, welchen diese Abhandlung *Cannizzaro*'s auf die Entwickelung der theoretischen Chemie

geübt hat, richtig würdigen zu können, muss man sich völlig in den Stand der chemischen Theorien zurückversetzen, wie er zur Zeit des Bekanntwerdens der kleinen Schrift sich gestaltet hatte. Man erkennt dann leicht, dass damals zwar zu dem auf den Trümmern der elektro-chemisch-dualistischen Theorie zu errichtenden Neubau bereits viele mächtige Bausteine vorhanden waren, dass aber erst *Cannizzaro*'s Abhandlung den Schlussstein des Gewölbes lieferte und diesem damit die Festigkeit gab, ohne welche es das seither fast ins Ungeheuerliche angewachsene experimentelle Material nicht zu tragen vermocht hätte, das jetzt in Form eines regelrechten Baues sicher auf ihm ruht.

Seit der Aufstellung der Atomtheorie *John Dalton*'s war es die Aufgabe der wissenschaftlichen Chemie geworden, die Gesetze zu erforschen, nach welchen die Atome sich zu Verbindungen vereinigen. Die Lösung dieser Aufgabe ist aber naturgemäss gebunden an die Kenntniss wenigstens der relativen Grösse der Atome selbst, mit Hilfe deren erst ihre in einer Verbindung enthaltene Anzahl gefunden werden kann. Aber gerade über diese wichtige Frage waren seit dem Anfange des Jahrhunderts die Meinungen der Chemiker gespalten und alle Bemühungen, eine Einigung zu erzielen, vergeblich gewesen.

Als *Berzelius* auf Grund der *Dalton*'schen Atomtheorie und der *Richter*'schen Stöchiometrie ein neues System der Chemie aufzubauen begann, sah er sich genöthigt, die von *Dalton* über die relative Grösse der Atome gemachten Annahmen zu ergänzen und zu berichtigen. Es waren nicht nur die meist sehr ungenauen Zahlenwerthe der Atomgewichte durch sorgfältiger bestimmte zu ersetzen, sondern häufig auch andere Vielfache der Verbindungsgewichte als Atomgewichte anzunehmen. Beider Aufgaben entledigte sich *Berzelius* mit bewundernswerther Umsicht und kritischem Scharfblicke. Die meisten seiner numerischen Bestimmungen haben seither nur unerhebliche Berichtigungen erfahren. Für die Auswahl der als Atomgewichte aufzustellenden stöchiometrischen Quantitäten benutzte er alle zu seiner Zeit gebotenen Hülfsmittel: die Analogie im chemischen Verhalten, die Dichte im Gaszustande, den Isomorphismus und die specifische Wärme, keines ganz consequent, aber alle mit so feinem Gefühl, dass bis auf wenige Ausnahmen*) die heute geltenden Atomgewichte im wesentlichen wieder die seinen sind,

*) Die Alkalimetalle, Silber, Bor, Silicium und einige seltenere Elemente.

nachdem geraume Zeit hindurch andere Annahmen ihnen den Rang streitig gemacht hatten.

Diese von den *Berzelius*'schen abweichenden Ansichten wurden namentlich von *Leopold Gmelin* vertreten, der einen Theil der Annahmen *Dalton*'s beibehielt und im gleichen Sinne noch weiter ausdehnte. Der Hauptunterschied zwischen den von *Gmelin* und den von *Berzelius* angenommenen Atomgewichten bestand darin, dass ersterer die Atomgewichte des Wasserstoffes, der Salzbilder, der Elemente der Stickstoffgruppe und des Goldes im Verhältniss zum Sauerstoff doppelt so gross annahm als *Berzelius*. Dieser Unterschied wurde aber sehr gemildert, ja fast verwischt dadurch, dass *Berzelius* gerade diese Elemente in der Regel als Doppelatome in ihre Verbindungen eintreten liess, welche er durch gestrichene Buchstaben zu bezeichnen pflegte. So kam es, dass lange Jahre hindurch friedlich neben einander *Berzelius*'sche und *Gmelin*'sche Formeln gebraucht wurden, ohne dass dadurch besondere Schwierigkeiten entstanden wären. Man schrieb z. B. nach

Berzelius: $\bar{H}O$, $\bar{H}\bar{C}l$, $\bar{N}H_3$, $\bar{P}O_5$, $\bar{A}u\bar{C}l_3$,
Gmelin: HO, HCl, NH_3, PO_5, $AuCl_3$,

und brauchte nur bei jedem Autor oder jeder Abhandlung sich umzusehen, ob gestrichene oder ungestrichene Buchstaben gebraucht wurden, um vor jedem Missverständniss gesichert zu sein. Es wurde daher schliesslich kaum noch irgend welcher Werth auf diesen Unterschied in der Schreibweise der Formeln gelegt und der das Doppelatom bezeichnende Querstrich vielfach als überflüssig weggelassen, obschon *Berzelius* zuweilen auch die einfachen Atome in seinen Formeln zu benutzen und durch nicht gestrichene Zeichen darzustellen pflegte.

Dieser friedliche Zustand erfuhr aber eine sehr einschneidende Unterbrechung, als in Folge der von *Dumas* und seinen Schülern, besonders *A. Laurent*, ausgeführten Untersuchungen über die Substitution negativer Elemente für den Wasserstoff organischer Verbindungen die bis dahin anerkannte elektrochemische Theorie, die *Berzelius* zur Grundlage der chemischen Systematik gemacht hatte, heftig angegriffen und nach langem erbittertem Kampfe überwunden wurde. Der zwanzigjährige Krieg um diese brennende Frage erzeugte in den chemischen Formeln eine Verwirrung, von welcher der an die jetzt üblichen Zeichen gewöhnte Chemiker, der jene Zeit des Umsturzes nicht mit durchlebte, sich nur schwer eine Vorstellung machen kann.

Von unserem jetzigen Standpunkte aus erkennen wir leicht, dass es sich in diesem Streite hauptsächlich um drei Dinge handelte: den elektro-chemischen Dualismus, die *Avogadro*'sche Hypothese und die relativen Atomgewichte der Elemente. Dies war aber jener Zeit nicht so klar; man stritt vielmehr nur um die Formeln, durch welche die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen dargestellt werden sollte. Wir möchten jetzt glauben, dass zur Lösung dieser Streitfrage zuvörderst die relative Grösse der Atome hätte ermittelt werden sollen, aus denen sich die Verbindungen aufbauen. Damals aber war man durchaus nicht dieser Ansicht, trug vielmehr häufig sogar eine gewisse Geringschätzung aller Speculation über die Natur der Atome zur Schau, da diese Grössen der Beobachtung doch ewig unzugänglich bleiben würden. Die Atomgewichte wurden daher von manchen Chemikern, besonders den Vertretern der neu aufstrebenden Richtung, willkürlich behandelt und lediglich als Ausdrücke beliebiger stöchiometrischer Quantitäten so in die Formeln eingestellt, wie es für deren Gestaltung bequem war. In der That konnte der Streit um die Formeln selbst wohl alles Interesse gefangen nehmen; denn es handelte sich um wichtige, schwer wiegende Fragen. Der seit Jahrhunderten bekannte Gegensatz zwischen Säuren und Basen hatte durch die Entdeckung der Elektrolyse eine ungeahnte Ausdehnung und Erweiterung erfahren, so dass ihn *Berzelius* zur Grundlage seiner Systematik machte. Die zur Zeit des Phlogistons, als man Säuren und Basen für unzerlegbare Körper hielt, selbstverständliche Annahme, dass ein Salz aus Säure und Basis als zwei getrennten Bestandtheilen sich zusammensetze, wurde daher von ihm beibehalten und analog in allen chemischen Verbindungen, auch den organischen, ein positiver und ein negativer Bestandtheil angenommen, deren Zusammenhalt durch die als Elektricität gedachte Affinität bewirkt werden sollte. Wie schon *Lavoisier* die organischen Verbindungen als Oxyde sauerstofffreier, aus Kohlenstoff, Wasserstoff und manchmal auch Stickstoff zusammengesetzter Radikale angesehen hatte, so that dies auch *Berzelius*, indem er jedoch, den erweiterten Kenntnissen entsprechend, auch Schwefel, Chlor, Brom, Jod und andere negative Elemente sich mit den Kohlenwasserstoffradikalen vereinigen liess. Da nun der Wasserstoff als der positivste Bestandtheil dieser Radikale galt, so hielt es *Berzelius* für ausgeschlossen, dass er durch Chlor oder andere negative Elemente in der Weise ersetzt werden könnte, dass diese, wie *Laurent* wollte, dieselbe Rolle spielten

wie jener. Die Zulassung einer solchen Auffassungsweise erschien nicht möglich ohne das Aufgeben der Hypothese des elektrochemischen Dualismus; dieses aber war für *Berzelius* gleichbedeutend mit dem Zusammensturze des ganzen Systemes, dessen Aufbau seine Lebensaufgabe gewesen war. Daher sein heftiger, unversöhnlicher Widerspruch.

In der That hatten die Neuerer zunächst nicht viel, was sie an Stelle der von ihnen bekämpften systematischen Ordnung zu setzen im Stande waren, so dass die Befürchtung einer hereinbrechenden wilden Anarchie nicht ganz unberechtigt war. Weder die unbestimmt begrenzten Typen *Dumas'*, noch *Laurent's* Kerntheorie fanden allgemeinen Anklang; erst *Gerhardt's* Typensystem, das in seiner letzten, vollendeten Form mit grossem Geschick sämmtliche organische Verbindungen unter die drei Haupttypen des Wasserstoffes, des Wassers*) und des Ammoniaks**) einordnete, lieferte die Gewähr, dass die systematische Ordnung nicht nur nicht verloren gehen, sondern besser als je sich entwickeln werde.

Dieser Erfolg wurde wesentlich ermöglicht durch die endlich consequent durchgeführte Anwendung der alten Hypothese *Avogadro's*, dass eine gleiche Anzahl von Theilchen der verschiedensten Stoffe im Gas- oder Dampfzustande bei gleichem Druck und gleicher Temperatur einen gleich grossen Raum erfülle, die Gewichte der Theilchen sich also verhalten wie die Dichtigkeiten. Es könnte nun scheinen, als hätte die vollständig durchgeführte Anwendung dieser Hypothese, durch welche wir ja auch heute noch die Molekulargewichte bestimmen, ohne weiteres auch zu den jetzt gebräuchlichen Formeln führen müssen. Man brauchte sich in der That nur zu erinnern, dass z. B. die in der damals gebräuchlichen Formel des Wassers, HO, dargestellte Wasserstoffmenge bei *Berzelius* ursprünglich ein doppeltes Atom bedeutet hatte, dass also $\text{H}O$ gleichbedeutend war mit H_2O oder HOH, und dass man bei Benutzung dieser ursprünglichen Formel die Möglichkeit hatte, jedes einzelne der beiden Wasserstoffatome durch ein anderes Atom oder Radikal zu ersetzen, um zu den entsprechenden Formeln z. B. des Alkohols und des Aethyläthers zu gelangen:

---

*) aus *A. Williamson's* Untersuchung über die Aetherbildung hervorgegangen.

**) durch die Arbeit *A. W. Hofmann's* über die organischen Basen eingeführt.

$$HO(C_2H_5) \quad \text{und} \quad (C_2H_5)O(C_2H_5) \ .$$

So verfuhr allerdings *Gerhardt*, aber nur in dem theoretischen Anhange seines grossen Lehrbuches (Traité IV p. 561 ff.), nicht im ganzen Texte desselben, weil er es nicht wagte*), so weit mit der herrschenden Ueberlieferung zu brechen. Man hatte sich bereits viel zu sehr an den Gebrauch des Zeichens H für das elektrolytische und chemische Aequivalentgewicht des Wasserstoffes gewöhnt, als dass man so leicht jenen einfachen und geraden Weg eingeschagen hätte. Die ganze Neuerung wurde daher zunächst im Gewande der niemals ganz consequent ausgebildeten *Gmelin*'schen Aequivalentgewichte durchgeführt, was ihre Entwickelung erheblich beeinträchtigt und verzögert hat. Da das Aequivalent oder Doppelatom des Wasserstoffes als kleinste Gewichtseinheit beibehalten wurde, so blieb z. B. auch die Formel des Chlorwasserstoffes:

$$HCl \text{ oder nach } \textit{Gmelin}: HCl \ ;$$

und da nun der Wasserdampf doppelt soviel Wasserstoff im gleichen Volumen enthält wie die Chlorverbindung, so musste man, um der *Avogadro*'schen Regel zu genügen, auch seine Formel verdoppeln zu:

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2 \quad \text{oder nach } \textit{Gmelin}: \quad \left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$$

Ebenso erging es dem Schwefelwasserstoff und ganz besonders allen Kohlenstoffverbindungen. Man schrieb z. B. für

Grubengas:	C_2H_8 ,	C_2H_4	oder auch	C_2H_4
Aethylen:	C_4H_8 ,	C_4H_4	- -	C_4H_4
Holzgeist:	$C_2H_8O_2$,	$C_2H_4O_2$	- -	$C_2H_4O_2$
Weingeist:	$C_4H_{12}O_2$,	$C_4H_6O_2$	- -	$C_4H_6O_2$
Essigsäure:	$C_4H_8O_4$,	$C_4H_4O_4$	- -	$C_4H_4O_4$

u. s. w., so dass in den Formeln aller organischen Verbindungen die Atome von Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel, Selen und Tellur nur in gerader Anzahl vorkamen.

Da aber diese Formeln nicht von allen Chemikern sogleich angenommen wurden, vielmehr manche noch die einfachen, nicht

*) Mein Freund *Pebal* fragte bei einem Besuche in Strassburg *Gerhardt* selbst, warum er nicht die so viel klarere Darstellung im ganzen Buche durchgeführt habe, worauf *Gerhardt* lachend antwortete: »Dann hätte niemand mein Buch gekauft«.

verdoppelten Zeichen von *Berzelius*, andere wieder die *Gmelin*'schen benutzten, so gab es für jeden Stoff, selbst den einfachsten, eine ganze Reihe von Formeln, z. B. für

Wasser: H_2O oder ĦO, HO, H_2O_2,
Grubengas: CH_4, C_2Ħ$_4$ und C_2H_4.

Es kam noch hinzu, dass *Gerhardt* zwar für die nicht metallischen Elemente die *Berzelius*'schen Zeichen benutzte, für die Metalle aber die *Gmelin*'schen Aequivalentgewichte, so dass ihr Verhältniss zum Sauerstoffe im entgegengesetzten Sinne geändert wurde wie das des Wasserstoffes, alle nach *Berzelius* und *Gmelin* durch das Schema RO dargestellten Oxyde dem Wasser analog als R_2O betrachtet wurden, und zwar nicht nur die der Alkalimetalle und des Silbers, sondern auch die aller jetzt wieder als zweiwerthig angesehenen Metalle.

Die aus allen diesen Neuerungsversuchen entspringende Verwirrung ist kaum zu beschreiben. Fand man irgendwo die Formel H_2O_2, so hatte man die Wahl, ob man sie auf Wasser oder auf Wasserstoffsuperoxyd deuten wollte; C_2H_4 war je nach der Partei, zu welcher der Schriftsteller sich hielt, entweder Grubengas oder Aethylen; $C_4H_4O_4$ konnte die empirische Formel der Essigsäure oder auch der Fumar- und Maleïnsäure darstellen; CuCl war entweder Kupferchlorür oder -chlorid; Cu_2O konnte Oxyd oder Oxydul bedeuten.

Diese Vieldeutigkeit wenigstens für die organischen Verbindungen zu beseitigen, machte bekanntlich *Williamson* *) den Vorschlag, in allen Formeln, in welchen der Wasserstoff als Doppelatom gerechnet, also gegen Sauerstoff und Kohlenstoff doppelt so gross als bei *Berzelius* gesetzt wurde, auch die Atomgewichte von Kohlenstoff, Sauerstoff, Schwefel u. s. w. zu verdoppeln und zum Unterschiede zu durchstreichen, so dass statt C_2, O_2, S_2 jetzt Ȼ, Θ, Ꞩ gesetzt werde, wodurch freilich das gestrichene Ȼ eine andere Bedeutung erhielt, als es bei *Berzelius* gehabt hatte. Da aber dieser Vorschlag auch nicht allgemein angenommen wurde, und zudem der verschiedenen Formulirung der Metallverbindungen nicht begegnete, so konnte auch er die Verwirrung zwar mässigen, aber nicht aufheben.

Zu dieser Vielfältigkeit der Atom-und Aequivalentgewichte kam nun noch eine unglaublich buntscheckige Art, die Zusammensetzung der organischen Verbindungen darzustellen,

---

*) Ann. Chem. Pharm. 1854, **91**, 211.

so dass *A. Laurent**) und *A. Kekulé***) selbst mit den für eine so einfache Substanz, wie die Essigsäure, vorgeschlagenen Formeln eine ganze Druckseite füllen konnten.

Als die Verwilderung den Gipfel erreicht zu haben schien, zugleich aber einige Hoffnung auftauchte, es möchte durch gegenseitigen persönlichen Meinungsaustausch wenigstens über einige Hauptpunkte eine Einigung erzielt werden können, unternahmen es drei angesehene Vertreter neuerer Richtungen, *C. Weltzien*, *A. Würtz* und *A. Kekulé*, im September 1860 eine Versammlung aller gelehrten Chemiker der Welt nach Karlsruhe in Baden zusammenzuberufen. Weit über hundert der Geladenen folgten dem Rufe, manche vielleicht nur aus Artigkeit gegen die Veranstalter, aber auch viele von der Hoffnung beseelt, dass eine Einigung wenigstens angebahnt werden könne. Zwar wurden von den damaligen Häuptern der Wissenschaft doch manche vermisst, und andere verliessen vorzeitig die Zusammenkunft; gleichwohl kann man sagen, dass in den seitdem verflossenen dreissig Jahren niemals mehr eine so glänzende Versammlung von Chemikern irgendwo in der Welt getagt hat. Für uns junge Docenten bot die Begegnung mit so vielen hochangesehenen Fachgenossen eine solche Fülle von Anregungen, dass uns die drei Tage, welche wir im Ständehause zu Karlsruhe tagten, unvergesslich bleiben mussten.

Die gehoffte Einigung wurde freilich nicht erzielt. Vielleicht lag dies z. Th. daran, dass die Veranstalter der Versammlung zu bescheiden gewesen waren, bestimmte Fragen zur Besprechung vorzulegen, so dass zuerst ein Ausschuss gewählt werden musste zur Feststellung dieser Fragen. In diesem Ausschusse, der sich von Tag zu Tage durch Cooptation so vergrösserte, dass ihm zuletzt fast die Hälfte der Versammlung angehörte, wurde viel Pulver verschossen und für die Gesammtverhandlung Zeit verloren. Gleichwohl boten auch die Hauptsitzungen des Interessanten genug. Für die Weiterentwickelung der Atomtheorie besonders wichtig war eine Rede von *W. Odling*, der nachdrücklich betonte, dass man einem Elemente nicht verschiedene, sondern nur ein einziges Atomgewicht beilegen dürfe, da nur eines das wirkliche sein könne. Auch *Cannizzaro* hielt eine zündende Rede, in welcher er sehr entschieden gegen *Dumas* auftrat. *Dumas*, der in der letzten Sitzung den Vorsitz erhalten

*) Méthode de chimie 1851, p. 28.
**) Lehrb. Bd. 1 S. 58.

hatte*), hielt einen längeren Vortrag, in welchem der Gedanke variirt wurde, dass es zwei Wissenschaften der Chemie gebe, die anorganische und die organische. Darauf antwortete *Cannizzaro*, indem er die damals nicht selten befolgte Unsitte geisselte, dass vielfach die organische Chemie mit Benutzung anderer Atomgewichte und nach anderen Regeln vorgetragen wurde als die anorganische, und die Einheitlichkeit der Wissenschaft betonte. Seine feurig lebhafte Rede fand allgemein Anklang; aber auch sie vermochte das Ergebniss der ganzen Verhandlung nicht zu ändern, das zum Schluss in Reden von *Hermann Kopp* und *Otto Linné Erdmann* seinen Ausdruck fand, dahin gehend, dass man über wissenschaftliche Fragen nicht abstimmen könne, sondern jedem einzelnen Forscher seine volle Freiheit lassen müsse.

War sonach die Verhandlung der Form nach ergebnisslos verlaufen, so war sie doch in der Sache sehr nützlich, indem durch vielseitigen Meinungsaustausch die spätere Uebereinstimmung vorbereitet wurde.

Nach Schluss der Versammlung vertheilte Freund *Angelo Pavesi* im Auftrage des Verfassers eine kleine ziemlich unscheinbare Schrift, den hier wiedergegebenen »Sunto« etc. *Cannizzaro*'s, der schon einige Jahre früher erschienen, aber wenig bekannt geworden war. Auch ich erhielt ein Exemplar, das ich einsteckte, um es unterwegs auf der Heimreise zu lesen. Ich las es wiederholt auch zu Hause und war erstaunt über die Klarheit, die das Schriftchen über die wichtigsten Streitpunkte verbreitete. Es fiel mir wie Schuppen von den Augen, die Zweifel schwanden, und das Gefühl ruhigster Sicherheit trat an ihre Stelle. Wenn ich einige Jahre später**) etwas für die Klärung der Sachlage und die Beruhigung der erhitzten Gemüther habe beitragen können, so ist das zu einem nicht unwesentlichen Theile der Schrift *Cannizzaro*'s zu danken. Aehnlich wie mir wird es vielen anderen Theilnehmern der Versammlung ergangen sein. Die hoch gehenden Wogen des Streites begannen sich

---

*) *Dumas* war erst in der zweiten Sitzung erschienen, in welcher *Boussingault* präsidirte. Dieser setzte die dritte Sitzung auf den folgenden Tag 11 Uhr an. Da der zum Vorsitzenden erwählte Prof. *H. Kopp* als Rector von Giessen genöthigt war, um 12 Uhr abzureisen, lehnte er dankend ab, worauf *Dumas* gewählt wurde und die Sitzung auf 9 Uhr anberaumte.

**) durch die 1862 geschriebenen, aber erst 1864 veröffentlichten Modernen Theorien der Chemie.

zu ebnen; mehr und mehr traten die alten *Berzelius*'schen Atomgewichte wieder in ihr Recht. Nachdem der scheinbare Widerstreit zwischen *Avogadro*'s Regel und der von *Dulong* und *Petit* durch *Cannizzaro* gelöst und beseitigt war, konnten beide so gut wie völlig durchgeführt und damit erst die richtige, feste Grundlage für die Lehre vom chemischen Werthe der Elemente gelegt werden, ohne welche die Theorie der Atomverkettung nicht sicher hätte entwickelt werden können. *L. M.*

2) *Zu S. 3. Stanislaus Cannizzaro* wurde am 13. Juli 1826 zu Palermo geboren. Er studirte in Pisa zuerst Medicin, dann Chemie unter *Piria*, dessen Assistent er im December 1850 wurde. In dieser Zeit begann er seine erste wissenschaftliche Arbeit über den Benzylalkohol, welche im Jahre 1853 in *Liebig*'s Annalen erschien. Von 1853 bis 1855 war er Professor an dem technischen Institut (obere Realschule) zu Alessandria, von 1858 bis 1859 an der Universität zu Genua, dann bis 1871 in Palermo. In diesem Jahre wurde er an die Universität Rom berufen und gleichzeitig zum Mitglied des Senates und des oberen Rathes des öffentlichen Unterrichts ernannt. *A. M.*

3) *Zu S. 6.* »Zweiatomig« bedeutet hier soviel wie der jetzt gebräuchliche Ausdruck »zweiwerthig«. Vergl. übrigens weiter unten (S. 21) *Cannizzaro*'s Ansicht über *Gaudin*'s Bezeichnung. *L. M.*

4) *Zu S. 44.* Ausser dem hier wiedergegebenen Sunto hat *Cannizzaro* in jener Zeit noch mehre Abhandlungen verwandten Inhalts veröffentlicht, von denen die zwei ersten hier ebenfalls in Uebersetzung mitgetheilt sind, und zwar:

a) Nuovo Cimento Vol. VI, 1857, p. 428.

Della dissociazione ossia scomposizione dei corpi sotto l' influenza del calore; *M. H. Sainte-Claire Deville* (Compt. rend. d. l'Acad. des Scienc. 23. Nov. 1857. p. 857.); considerazioni di *S. Cannizzaro.*

b) Nuovo Cimento Vol. VII, 1858, p. 375 (also vor der Veröffentlichung des Sunto).

Sulla spiegazione di alcune insolite condensazioni di vapori; di *Kopp* (Ann. d. Chem. u. Pharm., Marzo 1858); Osservazioni di *S. Cannizzaro* sul lavoro di *Kopp.*

Diese Abhandlung ist als Anhang in beiden Separatausgaben des »Sunto« wieder abgedruckt worden. Mit der vorigen zusammen hat sie nach ihrem Bekanntwerden sehr viel zur allgemeinen Annahme der Theorie *Avogadro*'s beigetragen.

c) Nuovo Cimento, Vol. VIII, Aug. 1858 p. 16.

Osservazioni sulla nota di *Dumas* intorno equivalenti dei corpi semplici. — *S. Cannizzaro.*

In diesem Berichte erhebt *C.* sehr entschiedene Einsprache gegen den von *Dumas* gemachten Vorschlag, statt der angeblich nicht bestimmbaren Atomgewichte die Aequivalentgewichte wieder einzuführen.

d) Nuovo Cimento Vol. VIII, Aug. 1858 p. 71.

Spiegazione intorno la nota del Sig. *H. Kopp*, accenata nel fascicolo di maggio; di *S. Cannizzaro.*

In dieser kleinen Note erklärt *C.* nur, wodurch seine frühere verspätet zur Kenntniss *Kopp*'s gelangt sei. Bei den damaligen mangelhaften Verkehrsverhältnissen hatte Professor *Piria*, der beauftragt war, ihm das Nuovo Cimento zu schicken, lange auf eine passende Gelegenheit dazu gewartet.

e) Nuovo Cimento Vol. IX p. 172.

Osservazioni sulle note di *Wanklyn* e *Buckton.* — *Cannizzaro.*

Hier werden die Beobachtungen der genannten Forscher zur Stütze der Ansicht herangezogen, dass die damals noch gebräuchlichen Atomgewichte des Zinkes und des Quecksilbers zu verdoppeln seien.

f) Lezione sulla teoria atomica, fatta nella R. Università di Genova nell' anno 1858.

Estratto dalla Liguria Medica, No. 5 e 6 del 1858.

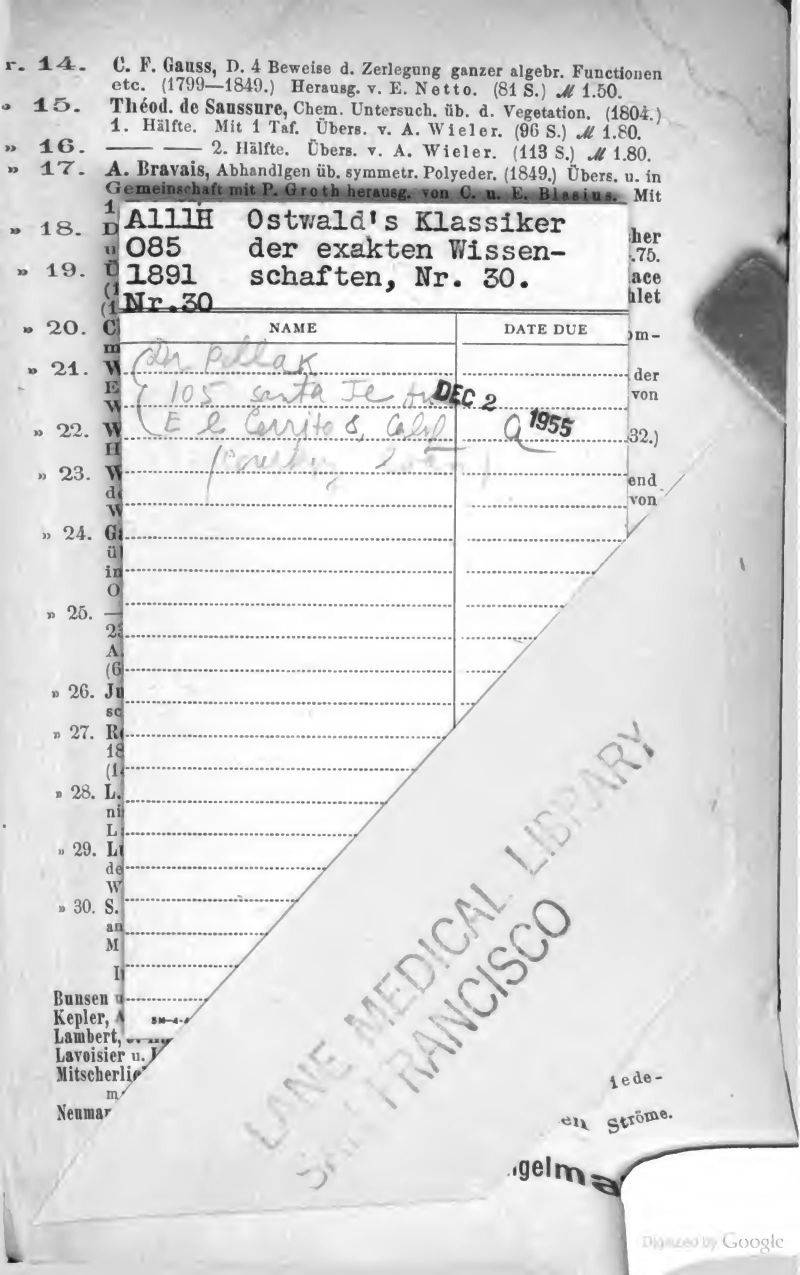
Dieser Aufsatz ist als zweiter Anhang der römischen Ausgabe des »Sunto« wieder abgedruckt. Er giebt ausführlich den Inhalt des ersten der Reihe von Vorträgen wieder, über deren Gesammtheit der »Sunto« berichtet. Nachdem der letztere erschienen war, sind die folgenden einzelnen Vorträge nicht weiter veröffentlicht worden, was wohl ursprünglich beabsichtigt war.

5) *Zu S. 44.* Unter wasserfreiem Ammoniumcarbonat ist hier das Salz der Carbaminsäure zu verstehen.

6) *Zu S. 45.* Nach dem jetzt veralteten Gebrauche, das Volum von 8 Gewichtstheilen Sauerstoff zur Einheit zu nehmen.

7) *Zu S. 49.* In Folge von Druckfehlern steht im Original: BCl_4 statt BCl_3 und $SiCl$ statt $SiCl_4$.

Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.



Nr. 14. **C. F. Gauss,** D. 4 Beweise d. Zerlegung ganzer algebr. Functionen etc. (1799—1849.) Herausg. v. E. Netto. (81 S.) ℳ 1.50.

» 15. **Théod. de Saussure,** Chem. Untersuch. üb. d. Vegetation. (1804.) 1. Hälfte. Mit 1 Taf. Übers. v. A. Wieler. (96 S.) ℳ 1.80.

» 16. —— —— 2. Hälfte. Übers. v. A. Wieler. (113 S.) ℳ 1.80.

» 17. **A. Bravais,** Abhandlgen üb. symmetr. Polyeder. (1849.) Übers. u. in Gemeinschaft mit P. Groth herausg. von C. u. E. Blasius. Mit 1 …

» 18. …

» 19. …

» 20. …

» 21. …

» 22. …

» 23. …

» 24. …

» 25. …

» 26. …

» 27. …

» 28. …

» 29. …

» 30. …

Bunsen …
Kepler, …
Lambert, …
Lavoisier u. …
Mitscherlich …
Neumann …

